



**Pedro Miguel da Silva
Madureira**

**Otimização de um Sistema de Tratamento de
Efluentes Industriais por Eletrocoagulação instalado
na Mistolin, S.A.**



**Pedro Miguel da Silva
Madureira**

**Otimização de um Sistema de Tratamento de
Efluentes Industriais por Eletrocoagulação instalado
na Mistolin, S.A.**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira, Professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação do Engenheiro Marco Jorge Pedrosa Sebastião da Mistolin, S.A.



o júri

presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Santos da Silva

Professor Associado ao departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Tereza Seabra dos Reis Gomes

Professora Associada ao departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheiro Marco Jorge Pedrosa Sebastião

Diretor Técnico – Mistolin - Produtos de Limpeza, Lda



agradecimentos

Foram várias as pessoas que tornaram possível a realização desta tese. Antes de mais, quero agradecer à Mistolin por me ter dado a oportunidade de desenvolver este tema e aos Engenheiros Marco Sebastião e Jorge Leite por me terem dado todo o apoio possível por parte da empresa.

Há que agradecer também a todos os professores que fizeram parte do meu percurso ao longo destes 5 anos, em especial ao Prof. João Oliveira que me acompanhou e ajudou na realização desta tese, esclarecendo todas as minhas dúvidas. Não posso deixar de agradecer à Joana Pereira por me ter ajudado no laboratório onde trabalhei na Universidade e por me ter dado inúmeras sugestões de melhoria do meu trabalho.

Agradeço aos meus amigos e à minha família, em especial à minha namorada por todo o suporte, incentivo e motivação que me foi dado.

A estes e a todos os outros que me posso ter esquecido neste texto, mas que de certo não me esqueço na vida, um enorme obrigado.



palavras-chave

eletrocoagulação, otimização, tratamento de efluentes

resumo

O presente trabalho surgiu com objetivo de se otimizarem as condições de operação de um sistema de tratamento de efluentes por eletrocoagulação instalado na Mistolin, S.A. O que se pretende é aumentar a eficiência do processo, de modo a que o efluente tratado respeite os requisitos legais para a descarga.

Para tal, instalou-se uma unidade de tratamento por eletrocoagulação à escala piloto, e levou-se a cabo o tratamento de efluente recolhido na ETARi da fábrica, em diferentes condições de operação, variando-se o pH, tempo e intensidade de corrente. No final das várias experiências fizeram-se análises a CQO, fosfatos, sólidos suspensos e nitratos e nitritos para se perceber qual a evolução destes parâmetros com a variação das condições impostas ao sistema.

Os resultados mostraram que o aumento da intensidade de corrente e do tempo de experiência leva a eficiências de remoção superiores para todos os contaminantes. Relativamente ao pH, constatou-se que há uma maior remoção do CQO, sólidos suspensos e fosfatos em condições ácidas. Nas condições ótimas foi possível remover 62,0 % do CQO, 83,7 %, dos fosfatos e 90,2 % dos sólidos suspensos.

Para aumentar a eficiência do processo a nível industrial sugere-se, de acordo com os resultados obtidos, o aumento do tempo de residência do processo, por diminuição do caudal de entrada dos tanques de eletrocoagulação, um melhor controlo do pH à entrada do processo, optando-se por condições mais ácidas e um controlo mais rigoroso do efluente a tratar para que este cumpra os limites máximos de entrada na estação de tratamento.



keywords

Eletrocoagulation, optimization, wastewater treatment

abstract

The purpose of this thesis was to optimize the operating conditions of a wastewater treatment system by electrocoagulation installed at Mistolin, S.A. The main goal is to increase the process's efficiency so that the treated effluent respects the legal requirements to the discharge.

In order to do so, a scale pilot unit was assembled to carry out the treatment of the wastewater from Mistolin under different current intensity, time and pH conditions. Samples were collected at the end of the experiences and analysed afterwards to determine COD, suspended solids, phosphates and nitrates and nitrites concentrations. By doing so, it was possible to take conclusions on how the system responds under different conditions.

Therefore, results revealed an increase on current intensity and time and a decrease on pH are associated to higher removal efficiencies. In the best scenario 62,0 % of the COD, 83,7 % of the phosphates and 90,2 % of the suspended solids were removed.

In order to increase the process's efficiency on the industrial scale it is suggested, according to the results obtained, the increase of the residence time by decreasing the inflow rate of the eletrocoagulation vessels, a better control on the initial pH of the process selecting acidic conditions and a more rigorous control of the effluent to be treated so that it meets the maximum inlet concentrations allowed at the treatment plant.



Índice

resumo.....	v
abstract	vi
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas	xi
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento	1
2 Estado da Arte	2
2.1 Eletrocoagulação.....	2
2.1.1 Considerações gerais	2
2.1.2 Princípios fundamentais	3
2.1.3 Quantificação da massa de metal dissolvido	6
2.1.4 Vantagens e desvantagens da Eletrocoagulação	6
2.1.5 Diferentes modos de operação e o caso particular da Mistolin, S.A.	7
3 Material e métodos.....	8
3.1 Sistema de tratamento por eletrocoagulação à escala piloto	8
3.1.1 Planeamento experimental	10
3.2 Métodos analíticos.....	12
3.2.1 CQO	12
3.2.2 Sólidos suspensos.....	12
3.2.3 Fosfatos.....	12
3.2.4 Nitratos e nitritos.....	13
4 Resultados e Discussão.....	14
4.1 Preparação das experiências em laboratório	14
4.2 Observações feitas aquando das experiências	14
4.3 Análise ao efluente em estudo	16
4.4 Primeira fase de ensaios.....	17
4.4.1 CQO	17
4.4.1.1 Intensidade de corrente e tempo da experiência	18
4.4.1.2 pH.....	21



4.4.2	Concentração de nitratos e nitritos (NO_3^- e NO_2^-).....	22
4.4.2.1	Intensidade de corrente e tempo de experiência	24
4.4.2.2	pH.....	26
4.4.3	Concentração de Fosfatos	27
4.4.3.1	Intensidade de corrente e tempo de experiência	29
4.4.3.2	pH.....	30
4.4.4	Sólidos suspensos totais.....	32
4.4.4.1	Intensidade de corrente e tempo de experiência	33
4.4.4.2	pH.....	35
4.5	Experiência com NaCl.....	37
4.6	Segunda fase de ensaios	40
4.6.1	CQO	42
4.6.2	Nitratos e nitritos.....	44
4.6.3	Fosfatos.....	48
4.6.4	Sólidos suspensos totais.....	51
5	Conclusões e recomendações.....	54
6	Bibliografia	56
Apêndice A.1.	Procedimento detalhado dos métodos analíticos.....	58
A.1.1	Fosfatos.....	58
A.1.2	Nitratos e Nitritos	59



Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática de um reator de eletrocoagulação com apenas dois elétrodos, para um material metálico genérico. ^[8]	3
Figura 2 - Taxa de corrosão do ferro em função do pH em $mm \cdot ano^{-1}$. ^[10]	5
Figura 3 – Instalação à escala piloto do sistema de tratamento de efluentes industriais por eletrocoagulação em estudo.....	9
Figura 4 – Representação gráfica do planeamento experimental elaborado.	11
Figura 5 – Amostra de efluente tratado que apresenta coloração verde.....	15
Figura 6 – Amostra retirada no final do tratamento por eletrocoagulação com o precipitado formado.....	15
Figura 7 - Representação gráfica dos resultados do CQO (em g O ₂ /L) do efluente estudado, em função da intensidade de corrente para as diferentes condições de tempo e pH testadas.	19
Figura 8 - Representação gráfica dos resultados do CQO (em g O ₂ /L) do efluente estudado, em função do tempo para as diferentes condições de intensidade de corrente e pH testadas.	20
Figura 9 - Representação gráfica dos resultados do CQO (em g O ₂ /L) do efluente estudado, em função do pH para as diferentes condições de intensidade de corrente e tempo testadas.	21
Figura 10 - Representação gráfica dos resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L) do efluente estudado, em função da intensidade de corrente para as diferentes condições de tempo e pH testadas.	24
Figura 11 - Representação gráfica dos resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L) do efluente estudado, em função do tempo para as diferentes condições de intensidade de corrente e pH testadas.	25
Figura 12 - Representação gráfica dos resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L) do efluente estudado, em função do pH para as diferentes condições de intensidade de corrente e tempo testadas.	26
Figura 13 - Eficiência de remoção de fosfatos em função do tempo para 5 intensidades de corrente por unidade de área diferentes ^[23]	29
Figura 14- Representação gráfica dos resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L) do efluente estudado, em função da intensidade de corrente para as diferentes condições de tempo e pH testadas.	29
Figura 15 - Representação gráfica dos resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L) do efluente estudado, em função do tempo para as diferentes condições de intensidade de corrente e pH testadas.	30
Figura 16 - Representação gráfica dos resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L) do efluente estudado, em função do pH para as diferentes condições de intensidade de corrente e tempo testadas.	31



Figura 17 - Representação gráfica dos resultados referentes aos sólidos suspensos totais (em mg/L) no efluente estudado, em função da intensidade de corrente para as diferentes condições de tempo e pH testadas.	34
Figura 18 - Representação gráfica dos resultados referentes aos sólidos suspensos totais (em mg/L) no efluente estudado, em função do tempo para as diferentes condições de intensidade de corrente e pH testadas.	35
Figura 19 - Representação gráfica dos resultados referentes aos sólidos suspensos totais (em mg/L) no efluente estudado, em função do pH para as diferentes condições de intensidade de corrente e tempo testadas.	36
Figura 20 - À esquerda a amostra da experiência nas condições ótimas discutidas ao longo da secção 4.4 depois da sedimentação (I=10A; t=2h; pH=6,0). À direita a amostra da experiência com a adição de NaCl depois da sedimentação (I=10A; t=2h; pH=7,5).	38
Figura 21 - Amostra retirada do efluente tratado nas condições I=10 A, tempo=3 h e pH=1,5, na qual se verifica a formação de flocos	41
Figura 22 - Amostra retirada do efluente tratado nas condições I=10 A, tempo=3 h e pH=1,5, após a sedimentação.	41
Figura 23 - Representação gráfica dos resultados do CQO (em g O ₂ /L) em função do tempo, para as novas condições de operação e nas condições I=10 A, pH=6,0 e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.....	43
Figura 24 - Representação gráfica dos resultados do CQO (em g O ₂ /L) em função do pH, para as novas condições de operação e nas condições I=10 A, pH=6,0 e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.....	43
Figura 25 - Representação gráfica dos resultados obtidos para o desvio do CQO em relação à sua concentração inicial no efluente não tratado, em função do pH e do tempo (h)	44
Figura 26 - Representação gráfica dos resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L) em função do tempo, para as novas condições de operação e nas condições I=10 A, pH=6,0 e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.	46
Figura 27 - Representação gráfica dos resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L) em função do pH, para as novas condições de operação e nas condições I=10 A, pH=6,0 e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.	47
Figura 28 - Representação gráfica dos resultados obtidos para o desvio da concentração de nitratos e nitritos em relação à sua concentração inicial no efluente não tratado, em função do pH e do tempo (h)	47
Figura 29 - Representação gráfica dos resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L) em função do tempo, para as novas condições de operação e nas condições I=10 A, pH=6,0 e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.	49
Figura 30 - Representação gráfica dos resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L) em função do pH, para as novas condições de operação e nas condições I=10 A, pH=6,0 e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.	50



Figura 31 - Representação gráfica dos resultados obtidos para o desvio da concentração de fosfatos em relação à sua concentração inicial no efluente não tratado, em função do pH e do tempo (h).....	50
Figura 32 - Representação gráfica dos resultados da quantidade total de sólidos suspensos (em mg/L) em função do tempo, para as novas condições de operação e nas condições I=10 A, pH=6,0 e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.	52
Figura 33 - Representação gráfica dos resultados da quantidade total de sólidos suspensos (em mg/L) em função do pH, para as novas condições de operação e nas condições I=10 A, pH=6,0 e tempo=2 h, apontadas como ótimas ao longo da secção 4.4.....	53
Figura 34 - Representação gráfica dos resultados obtidos para o desvio da concentração dos sólidos suspensos em relação à sua concentração inicial no efluente não tratado, em função do pH e do tempo (h)	53

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Limites de entrada e saída da estação de tratamento instalada na Mistolin, S.A.	1
Tabela 2 – Matriz do planeamento para a primeira fase de ensaios.....	10
Tabela 3 – Diversas combinações das condições de operação a testar	11
Tabela 4 - Resultados das análises ao efluente a tratar	16
Tabela 5 – Resultados das análises ao efluente recolhido num dia diferente do efluente em estudo	16
Tabela 6 – Matriz do planeamento experimental com os resultados do CQO (em g O ₂ /L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente estudado nas diferentes condições operação testadas.....	17
Tabela 7 - Efeitos dos fatores testados e efeitos das interações na redução de CQO (g O ₂ /L) ..	18
Tabela 8 - Matriz do planeamento experimental com os resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente estudado nas diferentes condições operação testadas.....	22
Tabela 9 - Efeitos dos fatores testados e efeitos das interações na redução dos nitratos e nitritos (mg N/L).....	23
Tabela 10 - Matriz do planeamento experimental com os resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente estudado nas diferentes condições operação testadas.....	27
Tabela 11 - Efeitos dos fatores testados e efeitos das interações na redução dos fosfatos (mg P/L)	28
Tabela 12 - Matriz do planeamento experimental com os resultados dos sólidos suspensos (em mg/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente estudado nas diferentes condições operação testadas.	32
Tabela 13 - Efeitos dos fatores testados e efeitos das interações dos fatores na redução dos sólidos suspensos (mg/L)	33



Tabela 14 -Comparação entre os resultados obtidos relativamente à experiência nas condições ótimas ($I=10$ A; $t=2$ h; $pH=6,0$) e à experiência em que se conta com a adição de NaCl ($I=10$ A; $t=2$ h; $pH=7,5$).....	38
Tabela 15 -Comparação dos resultados obtidos para as experiências nas condições $I=10$ A, $t=2$ h, $pH=7,5$, com e sem a adição de sal.	39
Tabela 16 - Tabela de análise de variância (ANOVA) a duas dimensões sem repetição dos resultados obtidos nas mesmas condições de operação, com e sem a adição de NaCl.	39
Tabela 17 - Condições de operação a testar na segunda fase de ensaios.	40
Tabela 18 – Resultados obtidos para o CQO (em g O_2/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente tratado nas condições de operação apresentadas na Tabela 17.....	42
Tabela 19 - Efeitos dos fatores testados e efeito de interação dos fatores na redução do CQO (g O_2/L) na segunda fase de ensaios.....	42
Tabela 20 – Resultados obtidos para a concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente tratado nas condições de operação apresentadas na Tabela 17.	45
Tabela 21 - Efeitos dos fatores testados e efeito de interação dos fatores na redução da concentração de nitratos e nitritos (mg N/L) na segunda fase de ensaios.....	45
Tabela 22 – Resultados obtidos para a concentração de fosfatos (em mg P/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente tratado nas condições de operação apresentadas na Tabela 17.	48
Tabela 23 - Efeitos dos fatores testados e efeito de interação dos fatores na redução da concentração de fosfatos (mg P/L) na segunda fase de ensaios.	48
Tabela 24 – Resultados obtidos para os SST (em mg/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente tratado nas condições de operação apresentadas na Tabela 17.....	51
Tabela 25 - Efeitos dos fatores testados e efeito de interação dos fatores na remoção dos SST (mg/L) na segunda fase de ensaios.	51



1 Introdução

1.1 Enquadramento

A gestão da água e energia foi identificada como o principal desafio do século 21. ^[1] O aumento da população mundial e o consequente desenvolvimento industrial põem em risco a qualidade deste recurso, já que se tem verificado um aumento da degradação da qualidade da água proveniente destas atividades. Isto causa problemas a vários níveis, interferindo com a capacidade de autodepuração dos rios, pondo em risco a saúde dos ecossistemas e dificultando a obtenção de água de qualidade que satisfaça as necessidades da população. ^[2]

Para responder a este problema é necessário fazer legislação mais exigente para os agentes poluidores. Isto culmina em requisitos legais e ambientais, associados aos resíduos produzidos pela indústria, cada vez mais restritos, pelo que se torna necessário implementar processos de tratamento dos efluentes a descartar que permitam satisfazer esses requisitos.

Este trabalho teve como finalidade otimizar um sistema de tratamento de efluentes industriais por eletrocoagulação, instalado na Mistolin, S.A.. O que se pretende é aumentar a eficiência do processo, de modo a que o efluente tratado respeite os requisitos legais para a descarga, eliminando-se assim a necessidade de se contratar uma empresa externa para fazer a recolha dos efluentes. Para tal, é necessário otimizar as condições do processo, de tal forma que se promova uma maior remoção dos contaminantes, reduzindo-se ainda a adição de produtos químicos, numa fase posterior à eletrocoagulação, que tem como objetivo complementar a ação do processo eletroquímico aqui em discussão.

Na Tabela 1 apresentam-se os requisitos a cumprir à entrada e à saída da estação de tratamento para os vários parâmetros.

Tabela 1 – Limites de entrada e saída da estação de tratamento instalada na Mistolin, S.A.

Parâmetro	Limites de entrada	Limites de saída
pH	8,0 - 12	5,5 - 9,5
CQO (mg O ₂ /L)	5000 -25000	5000 para CQO inicial <20 000 >75% redução para CQO de entrada >20 000
CBO (mg O ₂ /L)	<500	500
Amónio (mg N /L)	15-25	60
Fósforo total (mg P /L)	75-150	20
Nitrogénio total (mg N /L)	50-75	90
Sólidos suspensos (mg/L)	1000-2000	500
Detergentes (mg/L)	150-200	50



2 Estado da Arte

2.1 Eletrocoagulação

2.1.1 Considerações gerais

A coagulação e floculação são processos importantíssimos em diversas áreas e indústrias, como por exemplo na produção de borracha, queijo e no tratamento de águas de consumo e águas residuais. A coagulação é um conceito familiar à generalidade da população, como por exemplo a coagulação do sangue, ou o endurecimento de um ovo aquando da sua cozedura, devido à coagulação das proteínas causada pelo calor. O tratamento de águas de consumo com agentes coagulantes é praticado há milhares de anos, usando-se muitas vezes sementes esmagadas para esse efeito. A civilização egípcia, por exemplo, em 2000 A.C. untava as paredes de recipientes com pasta de amêndoa para tratar água do rio para posterior consumo. ^[3]

A eletrocoagulação é um processo eletroquímico que tem como finalidade o tratamento de águas poluídas, como por exemplo efluentes industriais. Este tratamento só é possível à custa de um ânodo que se corrói por oxidação que fornece ao efluente iões metálicos, normalmente de ferro ou alumínio, que são precursores de agentes coagulantes. ^[4]

Este processo não é recente, tendo sido proposto pela primeira vez em 1889 em Inglaterra e patenteado para a purificação de águas residuais em 1909 nos Estados Unidos. Mais tarde, em 1946, foi usado pela primeira vez em larga escala também nos Estados Unidos. No entanto, altos custos de operação e de investimento levaram a que esta técnica fosse menos usada sendo que, só mais recentemente, já no início do século XXI, é que a utilização deste processo ganhou maiores proporções. Isto porque o aumento dos parâmetros de qualidade da água potável e o facto de as normas ambientais terem ficado mais rígidas fez com que este tipo de tecnologia, e ainda outros processos eletroquímicos, tenham voltado a ganhar a sua importância neste campo de atuação. ^[5]

Hoje em dia, este tipo de tecnologia já se encontra de tal forma desenvolvida que é capaz de apresentar custos de operação muito competitivos em comparação com processos alternativos, sendo até mais eficiente em muitos casos. ^{[6] [7]}

A utilização desta tecnologia para o tratamento de águas residuais apresenta diversas vantagens em comparação com os processos mais convencionais, que se baseiam na adição de produtos químicos. O processo por eletrocoagulação evita a adição destes compostos, o que por si só é uma grande vantagem já que, elimina a possibilidade de ocorrência de reações secundárias e de problemas ambientais colaterais causados pela adição destas substâncias. As vantagens desta tecnologia serão discutidas com mais detalhe na seção 2.1.4. ^{[1] [7]}

2.1.2 Princípios fundamentais

A eletrocoagulação é um processo físico-químico que, à custa de eléctrodos metálicos, promove a coagulação de contaminantes presentes no efluente em tratamento, tal como referido na secção 2.1.1.

Será assumido o caso mais simples de um reator com apenas um ânodo e um cátodo para facilitar a explicação do seu funcionamento. Na Figura 1 encontra-se uma representação esquemática do processo em questão para ajudar no acompanhamento da explicação que se seguirá. De ressaltar que este esquema se aplica a eléctrodos de um material genérico M.

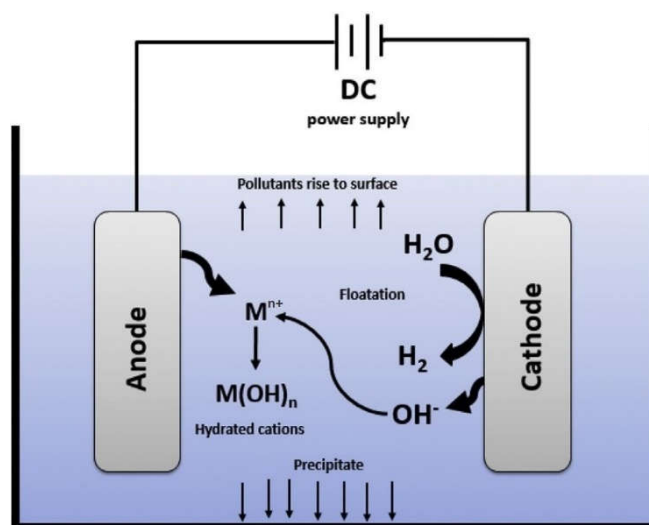


Figura 1 - Representação esquemática de um reator de eletrocoagulação com apenas dois eléctrodos, para um material metálico genérico. [8]

Quando se aplica um potencial eléctrico, gerado por uma fonte de alimentação externa, o ânodo oxida-se fornecendo iões metálicos, dependendo do material do eléctrodo, ao efluente a ser tratado, enquanto que no cátodo se dá a redução da água a hidrogénio. Estas reacções estão representadas nas Equações (1), (2) e (3), tomando-se como exemplo o caso em que se usa eléctrodos de ferro:

No ânodo:



No cátodo:



Estes iões reagem para formar hidróxidos de ferro, que atuam como coagulantes, promovendo a destabilização dos contaminantes presentes no efluente a tratar e a formação de agregados de maiores dimensões que são mais facilmente separados mecanicamente. Formam-se espécies como $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$ e $Fe(H_2O)_4(OH)^+$. Estas espécies têm uma elevada afinidade com partículas dispersas e com iões de carga contrária, como nitratos

e fosfatos levando à sua coagulação. Estes hidróxidos metálicos irão formar flocos com grandes áreas de superfície e uma elevada capacidade para adsorver compostos orgânicos e arrastar partículas suspensas. Estes flocos são facilmente separados do restante efluente por filtração ou flotação. Note-se que no cátodo se forma H_2 e que a sua subida no efluente promove a ascensão dos flocos formados, levando assim à flotação dos mesmos. ^{[1] [8] [9] [10]}

É de referir que apesar de terem sido usados elétrodos de ferro como exemplo, estes também podem ser de alumínio, zinco, magnésio ou cobre. ^{[11] [12] [13]}

A eletrocoagulação é um processo de tratamento de efluentes bastante versátil que pode ser aplicado a diferentes tipos de efluentes, quer sejam provenientes da indústria do papel, da indústria alimentar, da indústria petrolífera, da indústria têxtil entre muitos outros. Contudo, há que ter em atenção que, para se obterem eficiências de remoção elevadas dos diversos contaminantes, é necessário afinar o processo e encontrar as condições de operação que melhor se adequem ao tipo de efluente a tratar. ^{[8] [14]}

A eficiência deste processo depende então de algumas das condições de operação escolhidas, tal como intensidade de corrente, temperatura, pH, o material dos elétrodos, entre outros. ^{[8] [9] [15]}

A intensidade de corrente e o tempo são os parâmetros que regulam a quantidade de iões metálicos fornecidos ao meio reacional, sendo que a qualidade do efluente tratado depende desse fator. Sabe-se que o aumento da intensidade de corrente, I , permite a redução da unidade de tratamento, no entanto, a partir de certos valores de I há uma grande probabilidade de parte da energia se dissipar para o meio sob a forma de calor. Isto significa que a partir de certos valores de I há um desperdício energético e, portanto, custos de operação superiores sem que haja uma melhoria na eficiência do tratamento do efluente. Segundo a literatura, para um sistema de eletrocoagulação operar durante um longo período de tempo sem manutenção, é sugerido que se apliquem valores de densidade de corrente na ordem dos $22 A/m^2$ - $25 A/m^2$. Também o tempo tem influência na quantidade de iões fornecidos ao meio, pelo que se espera que um maior tempo de experiência resulte numa maior quantidade de iões dissolvidos ^{[6] [8] [16]}

O efeito do pH do efluente em tratamento reflete-se essencialmente na taxa de corrosão das placas metálicas, promovida em condições mais ácidas (tomando como exemplo um eletrodo de ferro) como se vê pela Figura 2 na página seguinte, e na solubilidade dos hidróxidos e dos complexos metálicos formados. É possível prever, com base na análise da Figura 2, que haverá um maior fornecimento de iões metálicos, precursores de agentes coagulantes, para valores de pH mais baixos, já que nestas condições haverá uma maior corrosão do eletrodo. Isto leva a crer que a eficiência deste processo aumenta com a diminuição do pH inicial. Para além disso, sabe-se que a solubilidade mínima dos hidróxidos metálicos, formados aquando deste processo, se atinge num intervalo de pH de 7-8. Isto quer dizer que neste intervalo de pH haverá uma

maior formação de flocos e, portanto, uma melhor remoção dos contaminantes. Assim, há que fazer um estudo cuidadoso da influência do pH na eficiência do processo, para se encontrarem as condições mais favoráveis. [6] [8] [10]

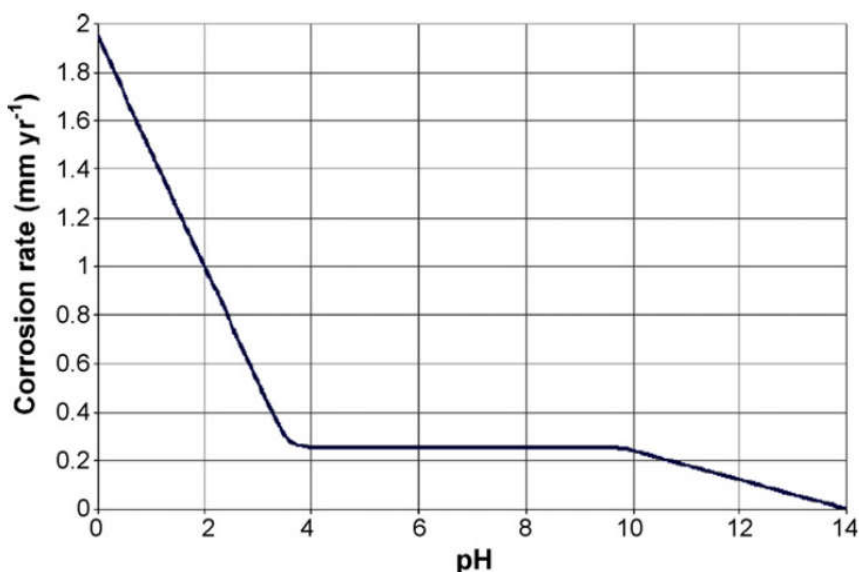


Figura 2 - Taxa de corrosão do ferro em função do pH em $\text{mm} \cdot \text{ano}^{-1}$. [10]

O efeito da temperatura na eficiência da eletrocoagulação é um fator que não tem sido muito estudado desde o aparecimento desta tecnologia. No entanto, sabe-se que um aumento da temperatura até aos 60 °C aumenta a condutividade elétrica em elétrodos de alumínio, sendo que a partir desse valor se observa um decréscimo da eficiência. [6] [8]

A escolha do material dos elétrodos é importante já que é o que determina quais as reações que se dão no meio reacional. O ferro e o alumínio são os materiais mais usados para este fim, havendo vários resultados na literatura que traduzem o bom funcionamento deste processo com este tipo de materiais. Contudo, há estudos que indicam que iões de menor carga levam a processos menos eficientes sendo, portanto, o Fe(II) um coagulante mais fraco que o Fe(III) e o Al(III). Assim sendo, espera-se que elétrodos de alumínio possam levar a maiores eficiências de remoção dos contaminantes que elétrodos de ferro. [8]

Em suma, percebe-se que há a necessidade de um estudo cuidadoso das condições de operação do processo de eletrocoagulação para que este tenha a melhor eficiência possível.

2.1.3 Quantificação da massa de metal dissolvido

Segundo a Lei de Faraday é possível determinar teoricamente qual a massa de metal que se oxida e dissolve no efluente em tratamento, como se vê pela Equação (4).^[1]

$$m_{\text{elétrodo}} = \frac{I \cdot M \cdot t}{n \cdot F} \quad (4)$$

A massa de metal dissolvido, dada por $m_{\text{elétrodo}}$, (g/m²), depende da Intensidade de corrente aplicada por unidade de área, I (A/m²) do tempo, t (s), da massa molar do metal em questão, M (g/mol), do número de eletrões que entram nas reações de redox, n , e da constante de Faraday, F (C/mol). Daqui se percebe que a quantidade de iões metálicos fornecidos ao efluente em tratamento é proporcional à intensidade de corrente aplicada e ao tempo ao qual o efluente está sujeito à eletrocoagulação. Assim, estes são dois parâmetros muito importantes para este estudo, tal como indicado na secção anterior.

2.1.4 Vantagens e desvantagens da Eletrocoagulação

A aplicação desta tecnologia em detrimento de outras mais convencionais que implicam a utilização de produtos químicos tem os seus prós e contras.

Tal como referido na secção 2.1.1 do presente trabalho, o processo de tratamento de águas por eletrocoagulação evita a adição de produtos químicos, o que por si só é uma grande vantagem, já que elimina a possibilidade de ocorrência de reações secundárias e de problemas ambientais colaterais, causados pela adição destes compostos. Para além disso, a libertação de H₂ produzido à superfície do cátodo, facilita a remoção dos poluentes, já que promove a sua ascensão no meio reacional. A eletrocoagulação opera com tecnologia muito simples, pelo que é facilmente automatizada. Em comparação com os processos químicos, a eletrocoagulação produz um efluente com uma menor quantidade de sólidos suspensos. Os flocos formados por eletrocoagulação são maiores em comparação com os formados nos processos químicos, o que implica que as lamas formadas pelo processo eletroquímico sejam filtradas mais facilmente. Para além disso, o tratamento por eletrocoagulação permite remover partículas mais pequenas em comparação com os processos alternativos.

Em oposição, esta tecnologia apresenta algumas desvantagens face aos processos alternativos. Por um lado, é preciso substituir os elétrodos e por outro a eletricidade não é tão abundante em algumas áreas, o que pode resultar em custos de operação incontroláveis.^{[1], [4],}

[6], [8], [17] [18]

2.1.5 Diferentes modos de operação e o caso particular da Mistolin, S.A.

Um sistema de tratamento por eletrocoagulação pode ter várias configurações, sendo que não há nenhuma apontada na literatura a ser seguida de forma sistemática. A primeira diferença entre configurações é se se trata de um sistema a operar em contínuo ou em lote (*batch*). Na indústria a grande maioria das escolhas incide nos sistemas em contínuo, tal como acontece na Mistolin, S.A., já que evita que as condições dentro do tanque variem ao longo do tempo, como acontece em lote.

A segunda grande diferença entre configurações está relacionada com a diferente forma de separar os agregados de poluente, formados aquando do processo eletroquímico. Na maior parte dos casos, é combinada uma unidade processual subsequente à eletrocoagulação onde se leva a cabo a separação dos agregados formados. Esta separação pode ser por filtração, sedimentação, flotação, centrifugação, etc. Os dois métodos mais usados na indústria são a flotação à custa de ar injetado e a sedimentação. O primeiro é o que se encontra instalado na Mistolin, S.A..

Em suma, o sistema de tratamento de águas residuais industriais instalado na Mistolin, S.A. pode ser dividido em três partes. A primeira fase consiste num conjunto de quatro tanques de eletrocoagulação que operam em contínuo e em paralelo, seguindo-se uma fase onde se adiciona coagulante e floculante para complementar a primeira etapa. Na fase seguinte o efluente entra num flotador o qual é alimentado com ar, na base. As bolhas de ar ao ascenderem na coluna de líquido promovem a subida dos agregados de poluente. Estes ficam à superfície e são raspados com uma pá rotativa, que é parte integrante do flotador. Deste sai o efluente tratado, o qual se exige que cumpra as normas legais para a descarga, apresentadas em 1.1. ^[4]

3 Material e métodos

3.1 Sistema de tratamento por eletrocoagulação à escala piloto

Por forma a dar resposta ao objetivo do presente trabalho, optou-se por montar um tanque de eletrocoagulação à escala laboratorial, para se estudar quais as condições de operação mais favoráveis ao tratamento do efluente industrial em questão.

Na secção 2.1.2 foram apontadas e brevemente discutidas algumas das principais condições críticas ao processo. Entre estas, decidiu-se estudar a resposta do processo para diferentes valores de pH, intensidade de corrente e tempo. Para tal ser possível, foi necessário proceder à redução de escala dos tanques instalados na fábrica. Numa fase inicial decidiu-se proceder às experiências em laboratório num reator em lote, ao contrário do que acontece na empresa, onde se opera em contínuo. Esta decisão foi feita para tornar a instalação do tanque mais célere, de modo a que fosse possível proceder aos estudos necessários no tempo disponível.

Estudaram-se então as características dos tanques industriais. Cada um destes tem capacidade para 120 placas de ferro, sendo que cada placa tem de dimensões (200x4x500) mm. Assim a área total das 120 placas é de aproximadamente 24 m², como se vê pela Equação (5):

$$A_{120placas} = 120 \cdot 0,50 \cdot 0,20 \cdot 2 = 24 \text{ m}^2 \quad (5)$$

Sabendo que a intensidade de corrente nos reatores de eletrocoagulação da Mistolin, S.A. ronda os 1300 A, isto implica uma densidade de corrente de 54 A/m². Ora, em verdadeiro rigor seria necessário implementar um sistema à escala piloto que operasse nessas condições. No entanto, a fonte de alimentação disponível para operar no laboratório tinha uma intensidade de corrente máxima de 10 A e o recipiente a funcionar como tanque tinha um volume de aproximadamente 10 L com as dimensões (380x280x190) mm. Neste seria possível instalar placas com a mesma largura das anteriores, mas com apenas 15 cm de altura. Para satisfazer a mesma densidade de corrente da fábrica com uma intensidade de corrente máxima de 10 A, seriam necessárias apenas 3 placas, como se mostra nas equações (6) e (7).

$$A_{placa_piloto} = 0,15 \cdot 0,20 \cdot 2 = 0,06 \text{ m}^2 \quad (6)$$

$$N_{placas_piloto} = \frac{24 \text{ m}^2 \cdot 10 \text{ A}}{1300 \text{ A} \cdot 0,06 \text{ m}^2} \approx 3 \text{ placas} \quad (7)$$

Por um lado, isso não seria possível, porque é necessário um número par de placas, já que para cada ânodo há um cátodo, e por outro, mesmo que se instalassem 4 placas, estas seriam insuficientes para o tamanho da caixa a usar como tanque, já que levaria a muitas zonas mortas. Desta forma, optou-se por se instalar 8 placas o que resultou numa densidade de corrente de 21 A/m², como se vê pela equação (8).

$$\frac{I}{\text{área}}_{\text{piloto_instalado}} = \frac{10 \text{ A}}{8 \cdot 0,06 \text{ m}^2} = 20,8 \text{ A/m}^2 \quad (8)$$

Este valor está bastante próximo do apontado como ótimo na literatura (22 A/m^2 - 25 A/m^2), tal como referido na secção 2.1.2.

Na Figura 3 mostra-se, então, o sistema de tratamento por eletrocoagulação instalado no laboratório, incluindo-se aqui o tanque com 8 placas de ferro com as dimensões mencionadas e a fonte de alimentação.

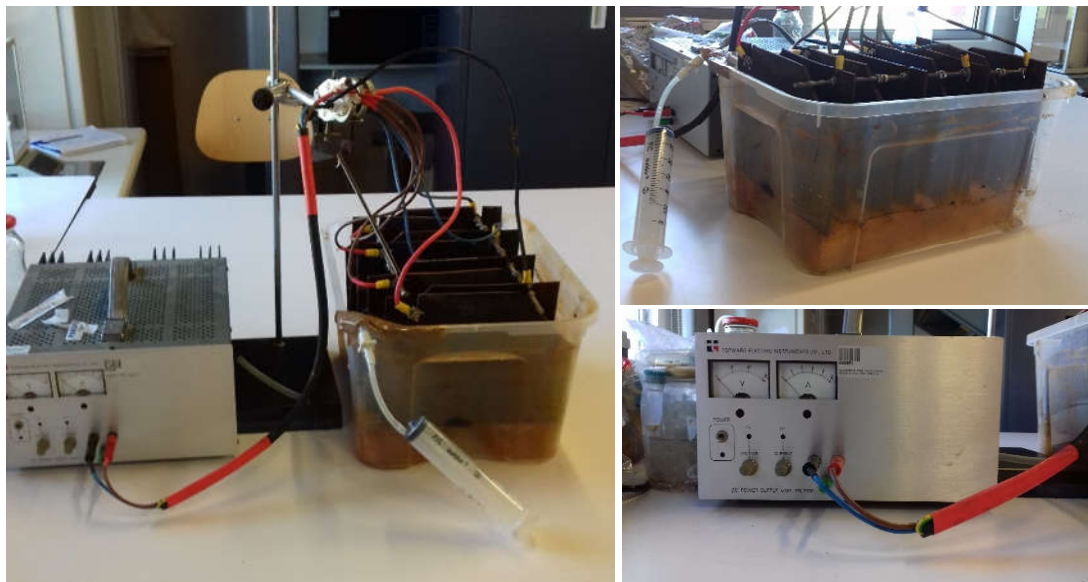


Figura 3 – Instalação à escala piloto do sistema de tratamento de efluentes industriais por eletrocoagulação em estudo.

Neste sistema procedeu-se, então, ao tratamento de efluente proveniente da Mistolin, S.A., com condições de operação diversas na expectativa de se inferir quais as que implicam uma melhor separação dos poluentes. As condições a variar foram intensidade de corrente, pH inicial e tempo, tal como referido anteriormente, escolhendo-se dois valores limite para cada condição.

Para concluir quais as condições que proporcionam uma remoção dos contaminantes mais eficiente foram feitas análises de CQO, sólidos suspensos totais, fosfatos e nitratos e nitritos. De entre os parâmetros a respeitar, estes foram os possíveis de analisar tendo em conta as condições laboratoriais existentes.

3.1.1 Planeamento experimental

A fim de se estruturar o conjunto de experiências a realizar e de se tentar tirar a máxima informação possível dos resultados obtidos, fez-se um planeamento experimental. Tendo em conta que para cada condição de operação, ou fator, em estudo se testaram dois valores limite, elaborou-se um planeamento fatorial a dois níveis. O número de ensaios a realizar é dado por 2^k , sendo k o número de fatores em estudo. Neste caso, na primeira fase de ensaios, estão em análise 3 fatores o que resulta num total de 8 ensaios. Este esquema experimental pode ser representado por uma matriz de planeamento, onde se atribui o sinal “-” ao nível inferior e o sinal “+” ao superior, como se vê na Tabela 2. [19], [20]

Tabela 2 – Matriz do planeamento para a primeira fase de ensaios

Experiência	I	pH	t		I	pH	t	Resposta
1	-	-	-		-1	-1	-1	R ₁
2	+	-	-	I	1	-1	-1	R ₂
3	-	+	-	pH	-1	1	-1	R ₃
4	+	+	-	I·pH	1	1	-1	R ₄
5	-	-	+	t	-1	-1	1	R ₅
6	+	-	+	I·t	1	-1	1	R ₆
7	-	+	+	pH·t	-1	1	1	R ₇
8	+	+	+	I·pH·t	1	1	1	R ₈

Esta esquematização experimental permite determinar com mais facilidade qual o efeito de cada fator, ou condição de operação, e das suas respetivas interações. Como exemplo, analisando a Tabela anterior verifica-se que da experiência 1 para a experiência 2, da 3 para a 4, da 5 para a 6 e da 7 para a 8, há apenas a variação da intensidade de corrente mantendo-se os outros fatores constantes, pelo que a comparação destes resultados permitirá deduzir qual o efeito da intensidade, I , na eficiência de tratamento do efluente em estudo. Na Tabela 3 da página seguinte, encontram-se as diversas combinações das condições de operação a testar a fim da otimização deste sistema.

Tabela 3 – Diversas combinações das condições de operação a testar

Intensidade de corrente (A)	pH	Tempo (h)
10	7,5	1
		2
	6,0	1
		2
8	7,5	1
		2
	6,0	1
		2

Para além da matriz representada na Tabela 2, da página anterior, o planeamento elaborado pode ser representado graficamente por um cubo, sendo que cada dimensão representa um dos fatores, como se vê pela Figura 4 da página seguinte.

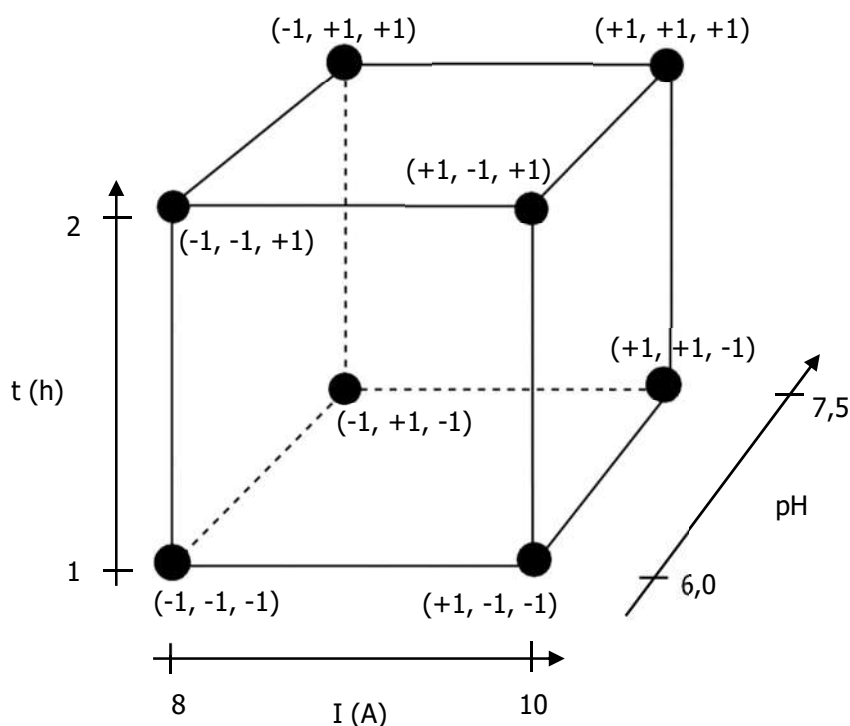


Figura 4 – Representação gráfica do planeamento experimental elaborado.

Para determinar o efeito de cada fator, o que se fez foi identificar os pares de experiências em que se verifica a variação de apenas um dos fatores e em que os restantes se mantêm constantes e fazer a média da diferença das respostas destes pares. Tomando-se a intensidade

de corrente como exemplo e tendo em conta a Tabela 2 da página 10, o efeito deste fator na redução do parâmetro X é dado pela Equação (9) ^[19]:

$$Efeito_{I,X} = \frac{(R_2 - R_1) + (R_4 - R_3) + (R_6 - R_5) + (R_8 - R_7)}{4} \quad (9)$$

Em alternativa a este método é possível afetar o valor de cada resposta pelo sinal ou produto de sinais correspondente ao fator ou produto de fatores dos quais se pretende calcular o efeito e fazer a diferença das médias. Esta alternativa facilita o cálculo dos efeitos de interação.

3.2 Métodos analíticos

3.2.1 CQO

O CQO foi medido com recurso a um kit spectroquant (Merck) e as soluções usadas foram preparadas segundo métodos padrão. ^[21] Foi preparada uma solução de digestão com $K_2Cr_2O_7$, $HgSO_4$ e H_2SO_4 , e uma solução ácida com H_2SO_4 e $AgSO_4$. Para 2 mL de amostra, devidamente diluída, foram adicionados 1,2 mL da primeira solução e 2,8 mL da segunda. A mistura resultante foi incubada a 150 °C durante 2 h. Depois de arrefecer mediu-se a absorbância. A calibração foi feita com glucose com valores de CQO no intervalo 0,0 g O_2/L – 1,6 g O_2/L .

3.2.2 Sólidos suspensos

Para determinar a quantidade de sólidos suspensos totais (STT) no efluente estudado, filtrou-se a vácuo uma amostra de 10 mL. Secou-se o filtro a 105 °C durante 24 h numa estufa, tendo este retido todas as partículas com diâmetro igual ou superior a 1,0 μm . Os SST foram determinados tendo em conta o aumento da massa do filtro.

3.2.3 Fosfatos

A concentração de fosfatos no efluente em estudo foi determinada por espectrofotometria, tendo-se usado um espectrofotómetro UV (Shimadzu UVmini-1240) para o efeito. Os reagentes usados foram os seguintes:

- Água destilada
- Ácido sulfúrico (Fisher Chemical >95 % w/w)
- Tartarato de antimónio potássio (Merck, extra puro)
- Molibdato de amónio (Riedel-de Haën, >99 %)
- Ácido ascórbico (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0$ %)
- Persulfato de amónio (Montedison, >99 %)
- Hidróxido de sódio (Fisher Chemical >98 %)

O procedimento detalhado do método usado está descrito no Apêndice A.1. ^[21]



3.2.4 Nitratos e nitritos

A determinação da concentração de nitratos e nitritos no efluente em estudo também foi por espectrofotometria, tendo-se usado o mesmo espectrofotómetro mencionado na secção anterior. O procedimento detalhado encontra-se no Apêndice A.1, ao passo que se apresentam de seguida os reagentes usados no método analítico em questão ^[22]:

- Água destilada
- Hidróxido de amónio (Riedel-de Haën, 30-33 % NH_3 em H_2O)
- Sulfato de potássio alumínio (Riedel-de Haën, ≥ 99 %)
- Cloreto de amónio (VWR Chemicals, 99,9 %)
- Zinco metálico (May & Baker, >99 %)
- Sulfato de cádmio (MCB Manufacturing Chemists, inc, 99,8 %)
- Ácido clorídrico (Fisher Chemicals, 37 % w/w)
- Sulfanilamida (BDH Chemicals, 99 %)
- Dicloreto de N-(1-naftil) etilenodiamina (BDH Chemicals, 97 %)
- Ácido orto-fosfórico (Merck., 85 %)

Usou-se ainda um agitador mecânico e uma centrífugadora.

4 Resultados e Discussão

4.1 Preparação das experiências em laboratório

Numa fase inicial das experiências, recolhia-se da ETARi da fábrica 20 L de efluente de cada vez. Tendo em conta que o tanque laboratorial tinha uma capacidade de aproximadamente 10 L, este volume permitia realizar duas experiências. Isto implica que fossem necessárias quatro viagens à fábrica para recolha de efluente e que, portanto, as experiências fossem realizadas com efluente de 4 dias diferentes. Numa fase prematura do trabalho não se pensou muito neste fator, não o considerando como uma possível fonte de erro para as conclusões, contudo acontecimentos seguintes assim o revelaram. Todas as amostras recolhidas após o término das experiências eram congeladas, até que se iniciassem as análises. Acontece que destes frascos de armazenamento rebentou um no congelador, pelo que foi necessário repetir a experiência com essas condições, mas agora com outro efluente. No final dessa experiência conseguiu-se perceber, mesmo sem análises, que os resultados destas duas experiências com as mesmas condições de operação, mas com efluentes diferentes eram completamente distintos. Na primeira experiência, do frasco rebentado, verificou-se a formação de flocos que se mantinham em suspensão num líquido clarificado bem distinto, ao passo que na segunda experiência não se formaram flocos nem um líquido sobrenadante. Nesta o efluente tratado tinha um aspeto muito semelhante ao efluente não tratado. Sem quaisquer análises, percebeu-se que duas experiências sob as mesmas condições de operação, mas com efluentes de dias diferentes teriam resultados não conformes. Isto permitiu concluir de imediato, que a variabilidade do efluente recolhido é um fator fulcral neste estudo, e que para além disso há efluentes que sob as mesmas condições de operação se apresentam mais difíceis de tratar. Este aspeto será abordado mais à frente, onde se fará a comparação dos resultados das análises a efluentes de dias distintos.

Por tudo isto, decidiu-se recomeçar e fazer todas as experiências com o mesmo efluente, sendo que para tal tenham sido recolhidos 100 L de efluente de uma vez só. Estes 100 L incluíam a quantidade necessária para todas as experiências e ainda uma margem para eventuais imprevistos que pudessem acontecer, tal como aquele descrito acima.

4.2 Observações feitas aquando das experiências

No final de todas as experiências terem sido efetuadas, verificou-se algo um pouco surpreendente. Para o efluente testado, em nenhuma das condições estudadas se verificou a formação de flocos e de um líquido clarificado. As amostras retiradas ao final de 1 h ou 2 h tinham o aspeto de efluente não tratado, à exceção da mudança de cor. Algumas das amostras retiradas apresentavam uma cor verde escura (devido à oxidação das placas de ferro e libertação de iões Fe(II) e Fe(III)), tal como se vê na Figura 5 (página 15).



Figura 5 – Amostra de efluente tratado que apresenta coloração verde.

Como dito no parágrafo anterior, em nenhuma das experiências se verificou a formação de flocos e de um líquido clarificado, o que implica que o processo em estudo não se adequa ao tratamento deste efluente. Contudo, ao fim de algum tempo, verificou-se sim a formação de um depósito, devido à precipitação de parte dos poluentes, como se vê pela Figura 6. Assim, procedeu-se à análise do líquido sobrenadante, para se perceber a extensão do tratamento após a sedimentação. No entanto, se as análises ao sobrenadante provarem que a sedimentação leva a resultados positivos relativamente ao tratamento do efluente testado, o processo de separação mecânica instalado industrialmente após a eletrocoagulação deixa de ser compatível com o tipo de separação exigido, já que passa a ser necessário um tanque de sedimentação em detrimento de um flotador. Como tal, se os resultados indicarem algo nesse sentido, há que estudar muito bem a situação antes de tomar qualquer decisão.



Figura 6 – Amostra retirada no final do tratamento por eletrocoagulação com o precipitado formado

Antes de se mostrarem os resultados referentes às experiências efetuadas com as condições presentes na Tabela 3, da página 11, serão apresentados os resultados das análises feitas ao efluente a tratar.

4.3 Análise ao efluente em estudo

A fim de se perceber a eficiência do processo em estudo, para além de analisar o efluente tratado nas diversas condições, foi também necessário analisar o efluente antes do tratamento. Assim sendo, na Tabela 4 apresentam-se os resultados em questão.

Tabela 4 - Resultados das análises ao efluente a tratar

CQO (g O ₂ /L)	39,03
Nitratos e nitritos (mg N/L)	12,30
Fosfatos (mg P/L)	1110,07
SST (mg/L)	820,0
pH	11,5

Analisando estes resultados pode-se concluir que alguns dos parâmetros analisados não respeitam os limites de entrada na estação de tratamento. O CQO do efluente em estudo está mais de 50 % acima do limite, 25 g O₂/L, assim como a concentração de fosfatos que está uma ordem de grandeza acima do limite máximo, 150 mg P/L. Isto implica que a empresa deveria ter alguma forma de controlar estes parâmetros à entrada do processo.

Para além disto, foi ainda analisado um efluente recolhido noutro dia para, com base nos resultados das análises, se poder tirar conclusões sobre a questão da variabilidade do efluente de entrada na estação de tratamento da Mistolin, S.A., já abordada previamente na secção 4.1. Os resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das análises ao efluente recolhido num dia diferente do efluente em estudo

CQO (g O ₂ /L)	18,86
Nitratos e nitritos (mg N/L)	13,70
Fosfatos (mg P/L)	186,86
SST (mg/L)	730,0
pH	11,1

Como dito na secção 4.1, observou-se a formação de flocos e de um líquido clarificado aquando do tratamento deste efluente. Ora, analisando a Tabela 5 e comparando com os resultados apresentados na Tabela 4, é possível concluir que este efluente tem muito menos carga orgânica (respeitando o limite de entrada na estação de tratamento) e uma concentração de fosfatos muito menor (aproximando-se bastante do limite de entrada) que o efluente em estudo ao longo deste trabalho, referente à Tabela 4. Isto vai ao encontro das observações que foram feitas, onde se antecipou a ocorrência de resultados diferentes para efluentes diferentes, o que comprova a grande variabilidade do efluente à entrada da estação de tratamento.

4.4 Primeira fase de ensaios

4.4.1 CQO

O CQO (carência química de oxigénio) apresenta-se como um dos parâmetros críticos do processo, sendo essencial levar a cabo este trabalho para tentar colmatar o problema. Na Tabela 6 apresenta-se a matriz do planeamento experimental com os resultados do CQO (valor absoluto e diferença para a concentração inicial) nas diferentes condições de operação. Analisando estes resultados pode já concluir-se que se obtém uma concentração mais baixa para as seguintes condições:

- $I=10$ A
- $pH=6,0$
- Tempo=2 h

De certo modo, isto faz sentido tendo em conta a Lei de Faraday previamente apresentada e discutida na secção 2.1.3. Para uma intensidade de corrente e um tempo de experiência superiores há uma maior quantidade de iões de ferro dissolvidos no efluente e, portanto, há um melhor tratamento. Ainda assim, será feito o estudo do efeito que cada condição de operação tem nos resultados aqui apresentados.

Tabela 6 – Matriz do planeamento experimental com os resultados do CQO (em g O₂/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente estudado nas diferentes condições operação testadas.

Experiência	I	pH	t	I (A)	pH	t (h)	CQO (g O ₂ /L)	Desvio em relação ao CQO inicial (g O ₂ /L)
1	-	-	-	8	6,0	1	31,89	7,14
2	+	-	-	10	6,0	1	23,27	15,76
3	-	+	-	8	7,5	1	36,85	2,18
4	+	+	-	10	7,5	1	28,85	10,18
5	-	-	+	8	6,0	2	28,23	10,80
6	+	-	+	10	6,0	2	19,18	19,85
7	-	+	+	8	7,5	2	32,6	6,43
8	+	+	+	10	7,5	2	24,76	14,27

Os efeitos de cada condição de operação, ou fator, e das suas interações na redução do CQO foram calculados segundo o raciocínio apresentado na secção 3.1.1 do Planeamento experimental. Assim, segundo a Equação (9) da página 12 obtiveram-se os efeitos mencionados, como se apresenta na Tabela 7.

Tabela 7 - Efeitos dos fatores testados e efeitos das interações na redução de CQO (g O₂/L)

Efeitos na redução do CQO (g O ₂ /L)	
I	8,38
pH	-5,12
tempo	4,02
I·pH	-0,46
I·tempo	0,07
pH·tempo	0,15
I·pH·tempo	-0,15

Pela análise desta Tabela infere-se que, em média, com o aumento da intensidade de corrente de 8 A para 10 A se verifica um aumento na redução do CQO de 8,38 g O₂/L. O aumento do pH de 6,0 para 7,5 implica uma diminuição na redução do CQO de, em média, 5,12 g O₂/L, o que, por oposição, significa que a pH=6,0 há uma maior redução do CQO no mesmo valor. Também o aumento do tempo de experiência de 1 h para 2 h acarreta um aumento na redução do CQO de, em média, 4,02 g O₂/L. Com isto, percebe-se o aumento da intensidade de corrente de 8 A para 10 A foi o que teve um maior impacto na remoção do CQO, seguido da diminuição do pH e por último do aumento do tempo. Para além destes resultados, apresentam-se ainda na Tabela 7 os efeitos de interação dos vários fatores. Estes são praticamente nulos, pelo que se espera que a resposta do CQO à variação de um dos fatores seja independente dos outros fatores.

Para comprovar estes resultados, mostra-se de seguida a representação gráfica dos resultados obtidos em função de cada fator.

4.4.1.1 Intensidade de corrente e tempo da experiência

Na Figura 7, da página seguinte, representam-se os resultados obtidos para o CQO em função da intensidade de corrente. Como se pode verificar, o CQO do efluente diminui com o aumento da intensidade de corrente, o que vai ao encontro do que foi dito acima. A redução do CQO é tanto maior, quanto mais elevada for a intensidade de corrente aplicada, independentemente das condições de pH e tempo

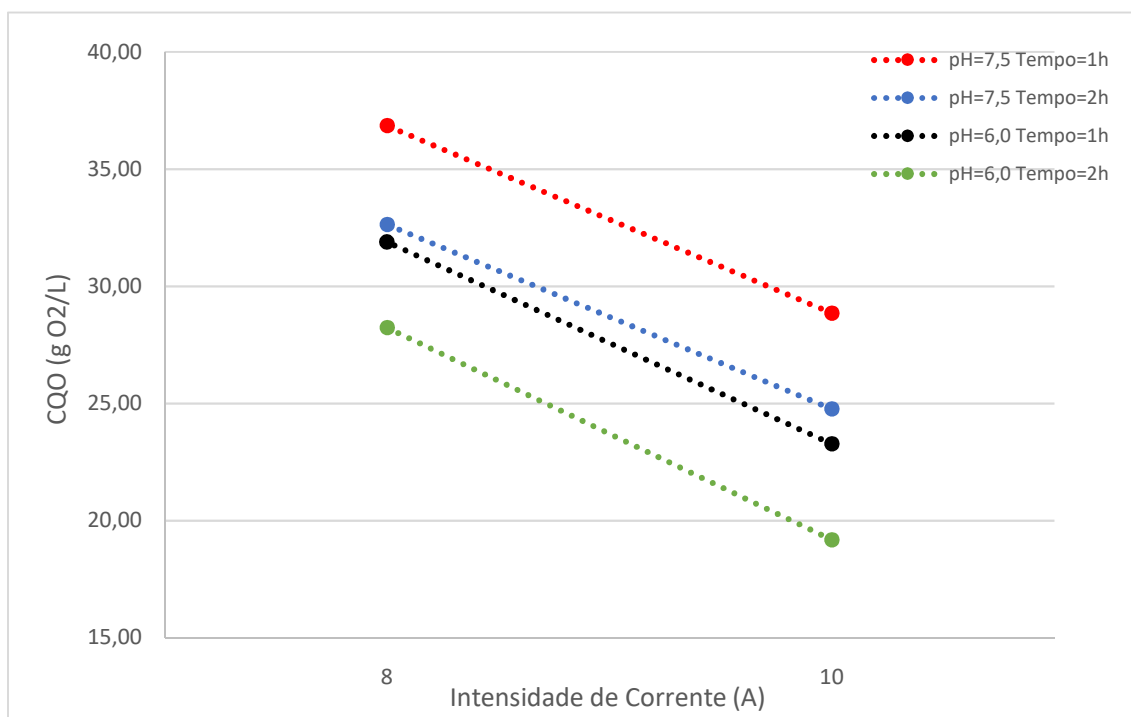


Figura 7 - Representação gráfica dos resultados do CQO (em g O₂/L) do efluente estudado, em função da intensidade de corrente para as diferentes condições de tempo e pH testadas.

Para além disso, verifica-se que as retas apresentadas na Figura 7 têm todas praticamente o mesmo declive, o que comprova que a resposta do CQO ao aumento da intensidade de corrente é praticamente a mesma, independentemente das outras condições de operação.

Ainda assim, há que ter em atenção que a intensidade máxima aqui aplicada de 10 A corresponde a uma densidade de corrente de aproximadamente 21 A/m². Como já discutido anteriormente, este valor está muito próximo do intervalo apontado na literatura como o ótimo (22 A/m²-25 A/m²). Isto para dizer que, apesar de estes resultados indicarem um melhor tratamento com o aumento da intensidade de corrente, a partir de certos valores de I isso deixará de se verificar, havendo uma grande probabilidade de parte da energia se dissipar para o meio sob a forma de calor, trazendo mais custos energéticos e de manutenção sem quaisquer benefícios no que toca ao tratamento do efluente em questão. Contudo, neste trabalho essa situação não será estudada, já que não há nenhuma fonte de alimentação mais potente à disposição.

Na sequência do que foi discutido relativamente à intensidade de corrente, era de esperar, *à priori*, que o efeito do tempo da experiência fosse semelhante, pois pela Lei de Faraday estes dois fatores são proporcionais à massa de metal dissolvido no efluente. Na Figura 8 estão representados graficamente os resultados da Tabela 6 em função do tempo, o que permite comprovar o aumento da remoção de CQO para tempos superiores.

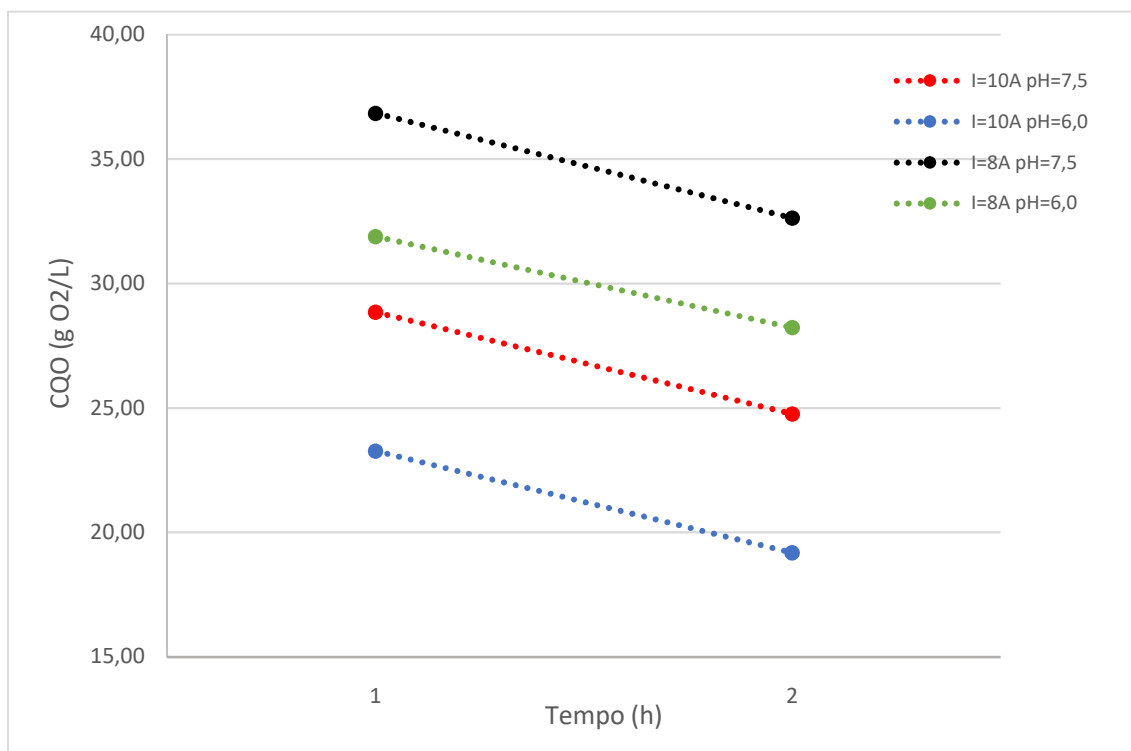


Figura 8 - Representação gráfica dos resultados do CQO (em g O₂/L) do efluente estudado, em função do tempo para as diferentes condições de intensidade de corrente e pH testadas.

Para além disso, verifica-se mais uma vez que as retas são paralelas e que, portanto, independentemente da intensidade de corrente e do pH se obtém um aumento de aproximadamente 4 g O₂/L na remoção de CQO de 1 h para 2 h, comprovando-se o que se discutiu na sequência dos resultados apresentados na Tabela 7.

4.4.1.2 pH

Na Figura 9 representam-se os resultados obtidos para o CQO em função do pH.

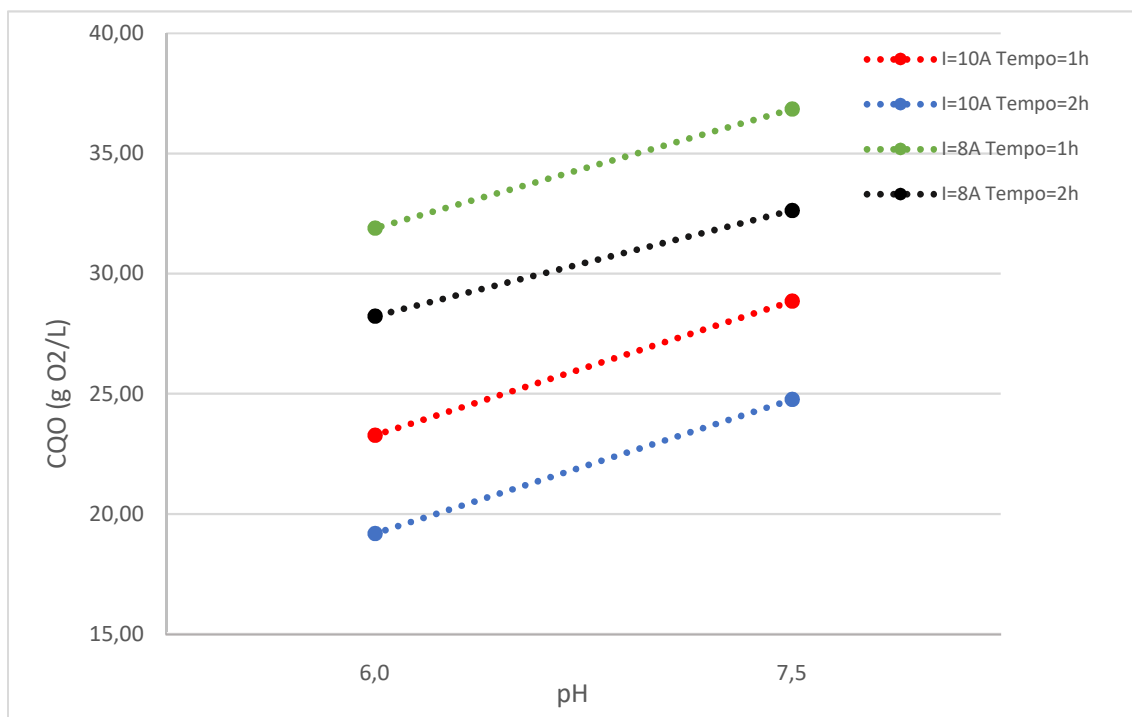


Figura 9 - Representação gráfica dos resultados do CQO (em g O₂/L) do efluente estudado, em função do pH para as diferentes condições de intensidade de corrente e tempo testadas.

Como se vê pela Figura anterior, obtiveram-se melhores resultados, isto é, valores de CQO menores, para pH=6,0, independentemente das condições de tempo e intensidade de corrente, o que vai ao encontro do que se discutiu na secção 4.4.1 onde se apurou que havia uma menor remoção do CQO para o valor de pH mais elevado.

Em suma, com base nos resultados obtidos e aqui apresentados, o tratamento deste efluente no que diz respeito ao CQO demonstrou ser mais eficaz com o aumento da intensidade de corrente, do tempo e a pH mais ácido, sendo a intensidade de corrente o fator que demonstrou ter mais impacto na remoção deste contaminante. Segundo os requisitos legais a respeitar, apresentados na Tabela 1, para valores de entrada de CQO superiores a 20 g O₂/L é necessário que haja uma redução, à saída, de pelo menos 75 %. Nas condições ótimas, já mencionadas, atingiu-se um CQO mínimo de aproximadamente 19 g O₂/L. Tendo em conta que à entrada o CQO era de aproximadamente 39 g O₂/L, obteve-se uma redução de aproximadamente 51 %. Ora, este resultado fica aquém dos 75 % pretendidos, mas há que ter mais uma vez em conta que o CQO inicial se encontra aproximadamente 50 % acima do limite de entrada na estação de tratamento.

4.4.2 Concentração de nitratos e nitritos (NO_3^- e NO_2^-)

A concentração total de nitrogénio é outro parâmetro que tem de ser acompanhado e controlado pela Mistolin, S.A. A nível laboratorial não houveram condições para se medir a concentração de amónio e, portanto, não foi possível determinar a concentração total de nitrogénio no efluente em estudo. No entanto, foi possível medir a concentração de nitratos e nitritos, que representa uma fração da quantidade total de nitrogénio, pelo que se fez a análise deste parâmetro para se perceber a sua evolução com o tratamento do efluente, nas diferentes condições de operação, apresentando-se os respetivos resultados na Tabela 8. É de notar que este parâmetro se apresenta em concentrações muito reduzidas, encontrando-se muito abaixo dos limites de entrada e saída do nitrogénio total na estação de tratamento. Ainda assim, os resultados revelaram algo curioso. Acontece que, independentemente das condições de operação, a concentração de nitratos e nitritos no fim do tratamento é superior à de entrada, 12,30 mg N/L. Torna-se então pertinente analisar os resultados em função das condições de operação, para tentar compreender o sucedido. Para tal, serão calculados os efeitos dos vários fatores na redução dos nitratos e nitritos.

Tabela 8 - Matriz do planeamento experimental com os resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente estudado nas diferentes condições operação testadas.

Experiência	I	pH	t	I (A)	pH	t (h)	Concentração de nitratos e nitritos (mg N/L)	Desvio em relação à concentração inicial (mg N/L)
1	-	-	-	8	6,0	1	44,14	-31,84
2	+	-	-	10	6,0	1	30,05	-17,75
3	-	+	-	8	7,5	1	36,26	-23,96
4	+	+	-	10	7,5	1	23,21	-10,92
5	-	-	+	8	6,0	2	38,27	-25,97
6	+	-	+	10	6,0	2	25,85	-13,55
7	-	+	+	8	7,5	2	29,90	-17,61
8	+	+	+	10	7,5	2	19,84	-7,54

Os efeitos de cada fator e interação de fatores na remoção dos nitratos e nitritos foram calculados segundo o raciocínio apresentado na secção 3.1.1 do Planeamento experimental, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Efeitos dos fatores testados e efeitos das interações na redução dos nitratos e nitritos (mg N/L)

Efeitos na redução dos nitratos e nitritos (mg N/L)	
I	12,41
pH	7,27
tempo	4,95
I·pH	-0,85
I·tempo	-1,16
pH·tempo	-0,09
I·pH·tempo	-0,33

Pela análise desta Tabela, infere-se que a concentração de nitratos e nitritos após o tratamento é, em média 12,41 mg N/L inferior para $I=10$ A em comparação com $I=8$ A. O aumento do pH também implica uma concentração final mais baixa, com uma diferença média de 7,27 mg N/L entre $pH=7,5$ e $pH=6,0$. O mesmo se verifica com o aumento do tempo, havendo uma concentração NO_3^- e NO_2^- menor com o aumento do tempo, com uma diferença média de 4,95 mg N/L entre as experiências de 1 h e 2 h. Para além destes resultados, apresentam-se ainda na Tabela 9 os efeitos de interação dos vários fatores. Estes apresentam valores muito baixos, pelo que se espera a resposta da concentração à variação de um dos fatores seja independente dos outros fatores.

Para comprovar estes resultados, mostra-se de seguida a representação gráfica dos resultados obtidos em função de cada fator.

4.4.2.1 Intensidade de corrente e tempo de experiência

Na Figura 10 representam-se os resultados obtidos para a concentração de nitratos e nitritos em função da intensidade de corrente.

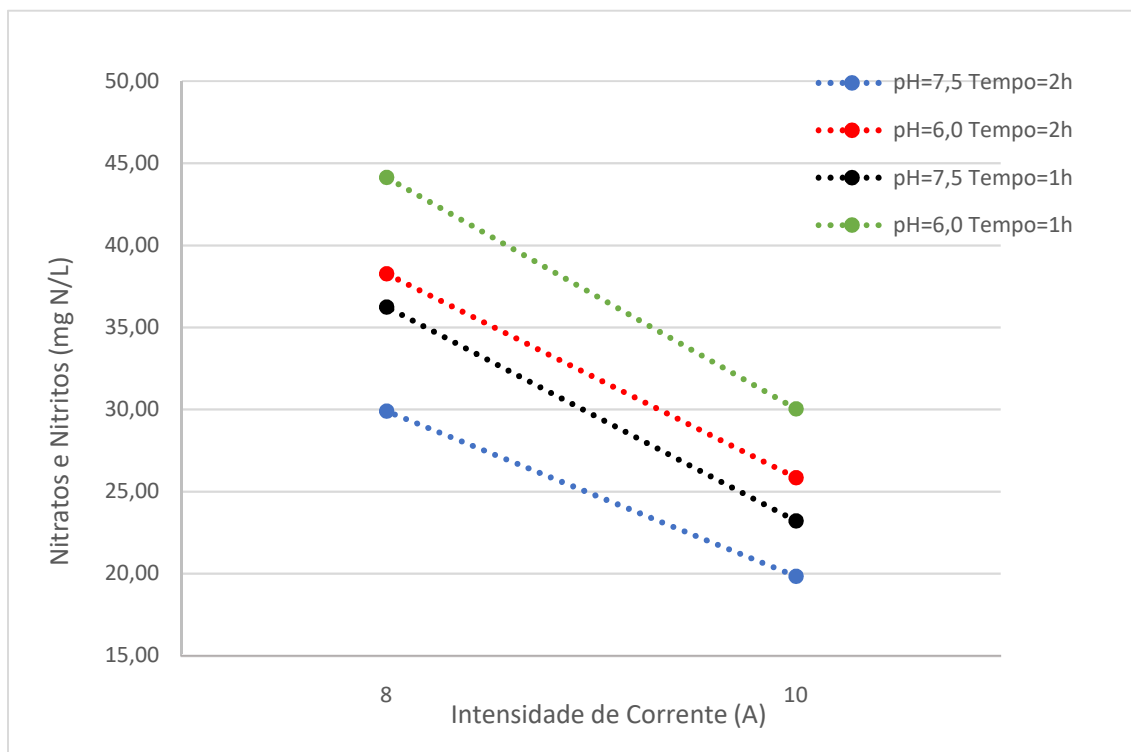


Figura 10 - Representação gráfica dos resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L) do efluente estudado, em função da intensidade de corrente para as diferentes condições de tempo e pH testadas.

Como se pode verificar, a concentração final destes contaminantes é tanto menor, quanto mais elevada for a intensidade de corrente aplicada, quaisquer que sejam as condições de pH e tempo. Para além disso, estes resultados mostram que, de facto, existe uma diferença de aproximadamente 12 mg N/L entre as experiências de 8 A e 10 A, independentemente do pH e do tempo. Este resultado vai ao encontro do que foi discutido neste trabalho, relativamente à Lei de Faraday.

Segundo o mesmo raciocínio seria de esperar que se obtivessem maiores eficiências de remoção para tempos de experiência superiores. Como se discutiu na secção 4.4.2, o aumento do tempo leva a um aumento da remoção dos nitratos e nitritos de 4,95 mg N/L, em média. Na Figura 11 representam-se os resultados obtidos em função do tempo, o que permite comprovar que se obtiveram menores concentrações para tempos superiores.

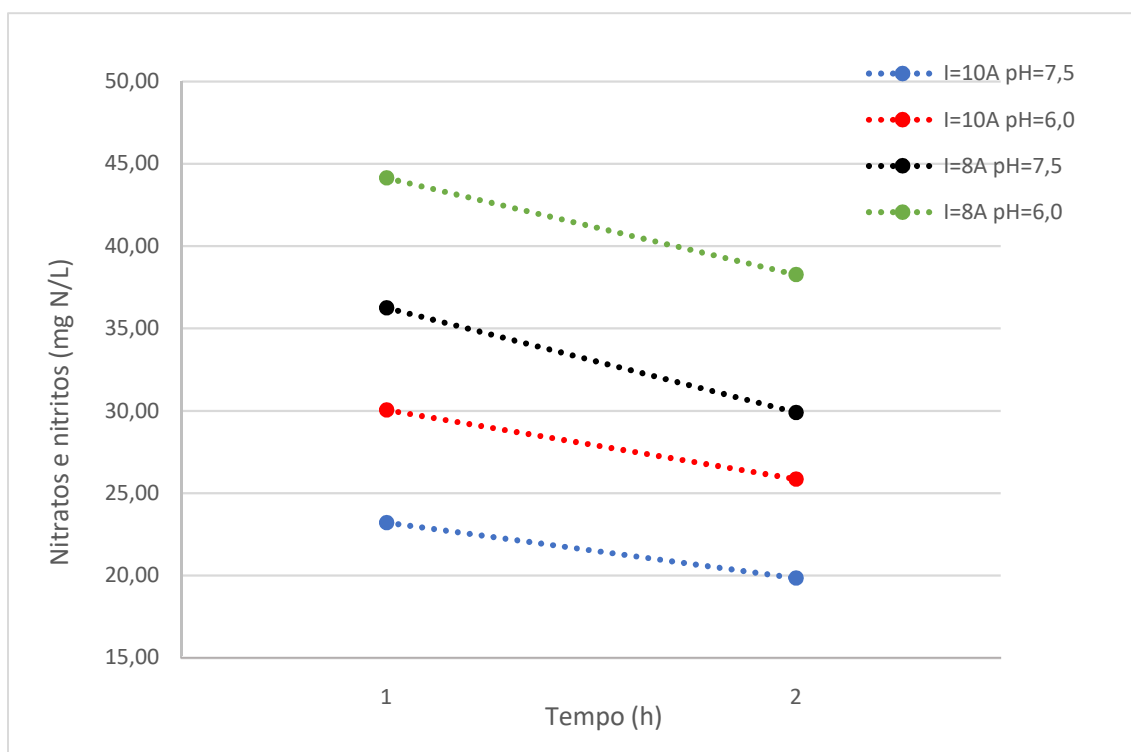


Figura 11 - Representação gráfica dos resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L) do efluente estudado, em função do tempo para as diferentes condições de intensidade de corrente e pH testadas.

Estes resultados, em certa medida, parecem contradizer o aumento na concentração que se verificou entre o efluente não tratado e o efluente tratado. Isto porque, por um lado se verifica uma remoção de nitratos e nitritos com o decorrer do processo, mas por outro também se verifica o tal aumento entre o início e o fim. Para se perceber o porquê de isto acontecer, é necessário prestar atenção à reação representada na Equação (10).



Esta reação, traduz a formação do ião nitrito a partir da oxidação do ião amónio, o que se prevê que esteja a acontecer ao longo do processo. Com o decorrer da eletrocoagulação, há a formação de H_2 à superfície do cátodo, conforme a Equação (3) da página 3, o que diminui a concentração de iões H^+ no meio, tornando-se este cada vez mais alcalino. A diminuição da concentração de iões H^+ no meio reacional desloca o equilíbrio da reação de oxidação do amónio no sentido dos produtos, o que se traduz no aumento da concentração de nitritos. Isto explica o aumento na concentração de nitratos e nitritos, que se verificou entre o efluente não tratado e o efluente tratado. Contudo, também se verificou, pela Figura 11, a diminuição da concentração de NO_3^- e NO_2^- com o decorrer do processo. Isto explica-se porque ao longo da eletrocoagulação os contaminantes vão sendo removidos, ou seja, mesmo que o amónio se vá oxidando em nitrito aumentando a sua concentração, este vai sendo removido. Isto quer dizer que, no final do tratamento a quantidade total de nitritos vai ser superior à inicial, mas que a sua concentração no efluente tratado vai diminuindo ao longo do processo ficando o restante no precipitado ou nos flocos.

4.4.2.2 pH

Na Figura 12 representam-se os resultados obtidos referentes aos nitratos e nitritos em função do pH.

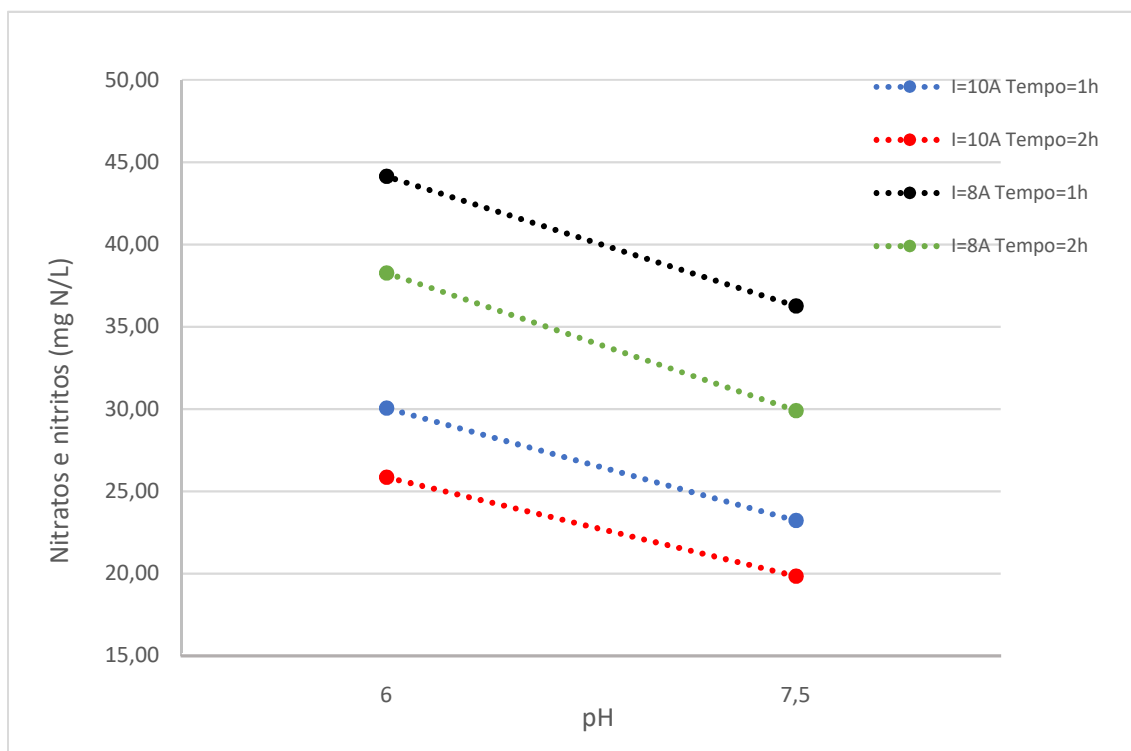


Figura 12 - Representação gráfica dos resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L) do efluente estudado, em função do pH para as diferentes condições de intensidade de corrente e tempo testadas.

Ao contrário do que acontece com o CQO, a remoção dos nitratos e nitritos é mais eficiente para pH =7,5 e não pH=6,0, o que comprova o sinal positivo do efeito do pH (Tabela 9) na concentração de NO_3^- e NO_2^- . Para além disso, verifica-se que as retas são praticamente paralelas o que permite concluir que a resposta da concentração de nitratos e nitritos ao aumento do pH é praticamente a mesma, independentemente das outras condições de operação, como já se tinha referido anteriormente neste trabalho.

Apesar de tudo isto, há que frisar que a concentração de nitratos e nitritos é bastante baixa, sendo muito inferior aos requisitos impostos para o total de nitrogénio tanto à entrada como à saída do processo, independentemente das condições de operação. Esta discussão serve apenas para salvaguardar situações em que assim não seja, e que, portanto, seja necessário entrar em linha de conta com as condições que promovem uma remoção mais eficiente destes contaminantes.

4.4.3 Concentração de Fosfatos

A concentração de fosfatos inclui-se no leque de parâmetros analisados no âmbito deste trabalho. Como foi dito na secção 4.3, este encontra-se uma ordem de grandeza acima do limite máximo de entrada na estação de tratamento, pelo que em nenhuma das condições de operação testadas se verificou uma redução da concentração de fosfatos que permita cumprir os requisitos de descarga, estando os resultados apresentados na Tabela 10. Apesar de nunca se cumprirem os objetivos relativos aos fosfatos, pode constatar-se que à semelhança do que se verificou na análise aos resultados obtidos para o CQO as condições de operação ótimas são:

- $I=10\text{ A}$
- $\text{pH}=6,0$
- $\text{Tempo}=2\text{ h}$

Importa assim, fazer o estudo do efeito das três condições de operação na eficiência do tratamento do efluente no que diz respeito aos fosfatos. Segundo a literatura, espera-se que a concentração de fosfatos evolua, com a eletrocoagulação, de forma semelhante ao CQO (já discutido acima).

Tabela 10 - Matriz do planeamento experimental com os resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente estudado nas diferentes condições operação testadas.

Experiência	I	pH	t	I (A)	pH	t (h)	Concentração de fosfatos (mg P/L)	Desvio em relação à concentração inicial (mg P/L)
1	-	-	-	8	6,0	1	824,73	285,35
2	+	-	-	10	6,0	1	684,85	425,22
3	-	+	-	8	7,5	1	977,19	132,88
4	+	+	-	10	7,5	1	849,91	260,17
5	-	-	+	8	6,0	2	749,20	360,88
6	+	-	+	10	6,0	2	595,33	514,74
7	-	+	+	8	7,5	2	896,06	214,01
8	+	+	+	10	7,5	2	795,35	314,72

Os efeitos de cada fator e interação de fatores na remoção dos fosfatos foram calculados segundo o raciocínio apresentado na secção 3.1.1 do Planeamento experimental, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Efeitos dos fatores testados e efeitos das interações na redução dos fosfatos (mg P/L)

Efeitos na redução dos fosfatos (mg P/L)	
I	130,43
pH	-166,10
tempo	75,18
I·pH	-16,44
I·tempo	-3,15
pH·tempo	-7,34
I·pH·tempo	-10,14

Pela análise desta Tabela infere-se que, com o aumento da intensidade de corrente de 8 A para 10 A se verifica um aumento na redução na concentração de fosfatos de 130,43 mg P/L, em média. Por outro lado, o aumento do pH, implica uma diminuição na remoção deste contaminante de, em média, 166,10 mg P/L, o que significa que à semelhança do que se verificou para o CQO, há uma maior remoção com a diminuição do pH. O aumento do tempo de experiência leva a um aumento na redução da concentração dos fosfatos de 75,18 mg P/L, em média. Com base nestes resultados, o pH é o factor com maior impacto na remoção deste contaminante, ao contrário do que se verificou para o CQO e para os nitratos e nitritos onde a intensidade de corrente mostrou ser o fator principal. Para além destes resultados, apresentam-se ainda na Tabela 11 os efeitos de interação dos vários fatores. Ao contrário do que se verificou anteriormente nos outros casos, estes efeitos de interação não são aproximadamente nulos. Contudo, o efeito de interação com maior impacto, I·pH, representa apenas 13 % da média dos efeitos principais, em módulo, pelo que se supõe que os efeitos de interação não tenham muito impacto na resposta. Assim, há que analisar a representação gráfica dos resultados obtidos em função de cada fator, para se perceber se estes são independentes dos outros fatores.

4.4.3.1 Intensidade de corrente e tempo de experiência

Segundo a literatura ^[23], previa-se que a concentração de fosfatos no efluente em tratamento fosse tanto menor quanto maior a intensidade de corrente aplicada, como se vê pela Figura 13, o que vai ao encontro do que se discutiu acima.

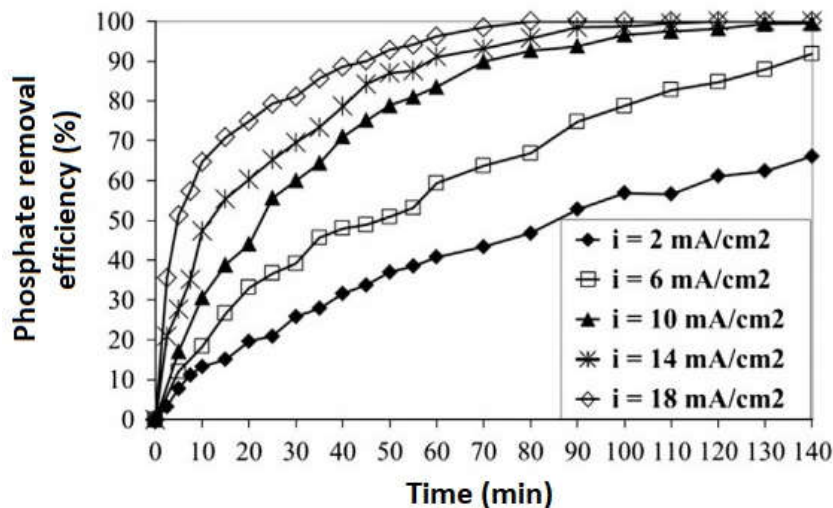


Figura 13 - Eficiência de remoção de fosfatos em função do tempo para 5 intensidades de corrente por unidade de área diferentes^[23].

Na Figura 14 apresentam-se os resultados obtidos, relativamente à concentração de fosfatos, em função da intensidade de corrente.

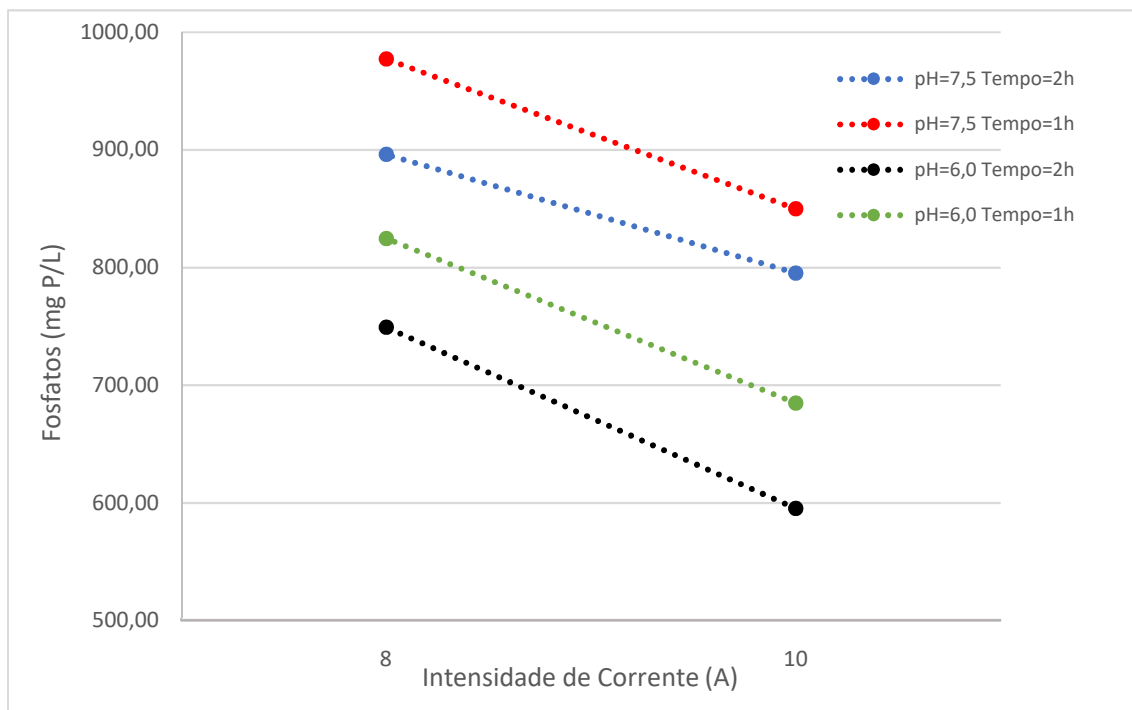


Figura 14- Representação gráfica dos resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L) do efluente estudado, em função da intensidade de corrente para as diferentes condições de tempo e pH testadas.

À semelhança do que se constatou nos casos anteriormente analisados, é possível verificar que a remoção dos fosfatos é tanto maior, quanto mais elevada for a intensidade de corrente aplicada, independentemente das condições de pH e tempo, confirmando-se o que era previsto. Para além disso, verifica-se que as retas não são todas paralelas e que, portanto, o aumento na redução dos fosfatos, em rigor, não é independente das restantes condições de operação.

Analisando a Figura 13, na página 29, percebe-se que a eficiência de remoção de fosfatos aumenta ao longo do tempo de experiência, independentemente da intensidade de corrente aplicada, tal como se verifica pelos resultados representados na Figura 15, atestando ainda os resultados apresentados na Tabela 11 (da página 28) onde se mostra que o aumento do tempo de experiência de 1 h para 2 h implica um aumento médio na remoção de fosfatos de 75,18 mg P/L.

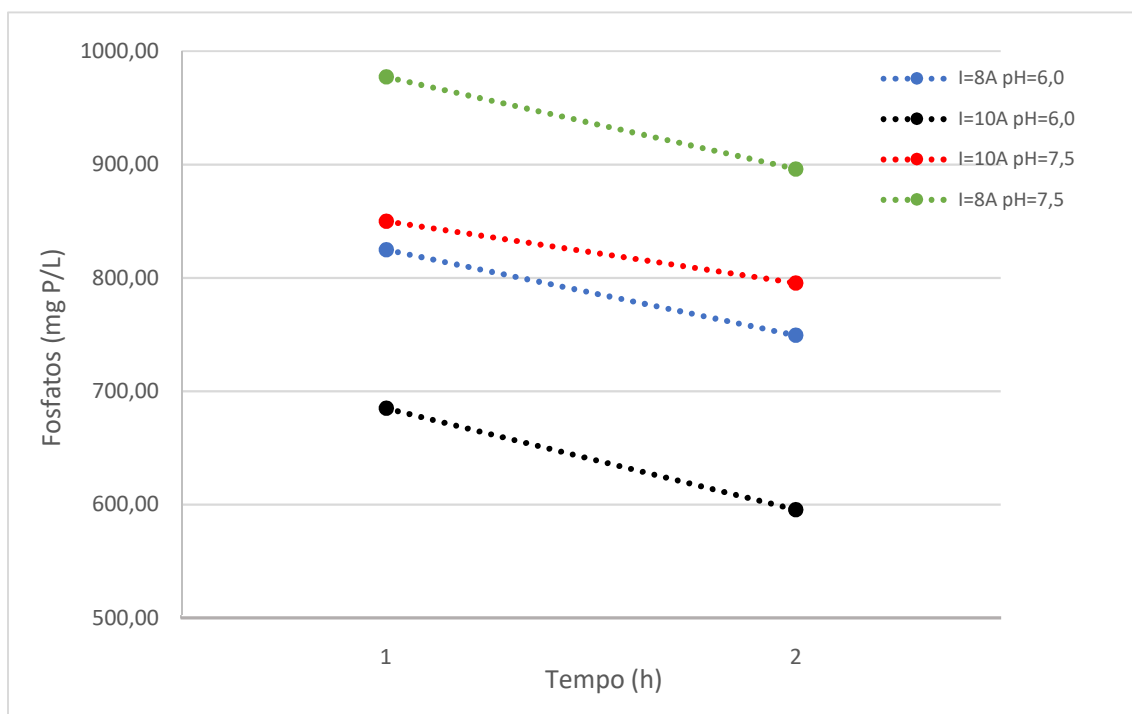


Figura 15 - Representação gráfica dos resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L) do efluente estudado, em função do tempo para as diferentes condições de intensidade de corrente e pH testadas.

4.4.3.2 pH

Ao longo deste estudo tornou-se possível inferir que o pH é a condição de operação mais sensível para as eficiências de remoção, tendo em conta que no caso do CQO se obtém uma eficiência superior para um pH mais ácido e no caso dos nitratos e nitritos para um pH mais alcalino. Isto implica que se analise com particular atenção o efeito desta condição na eficiência de tratamento do efluente como um todo, para se encontrar um ponto intermédio em que não se ponha em risco a remoção de um contaminante em benefício de outro.

Da Tabela 11, da página 28, é possível concluir que a remoção dos fosfatos do efluente em estudo é promovida por um pH inicial mais baixo. Na Figura 16 da página seguinte representam-se os resultados obtidos em função do pH, para se poder comprovar estas conclusões.

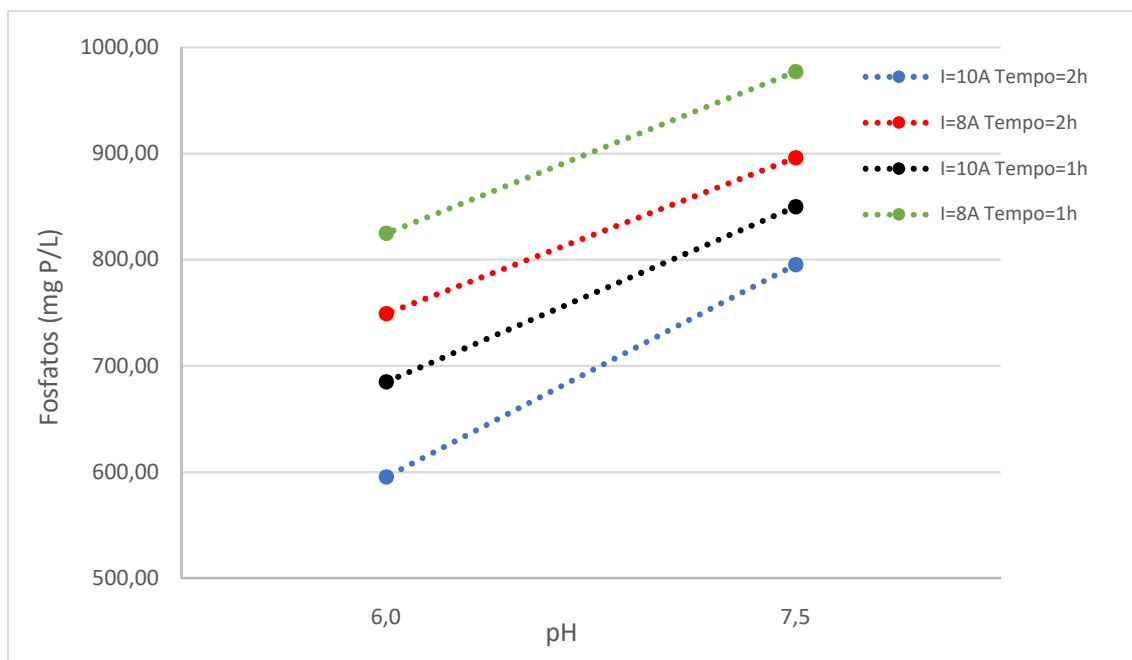


Figura 16 - Representação gráfica dos resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L) do efluente estudado, em função do pH para as diferentes condições de intensidade de corrente e tempo testadas.

A análise da Figura 16 permite confirmar as conclusões tiradas da Tabela 11 sobre a influência do pH na concentração de fosfatos, atingindo-se menores concentrações para pH=6,0. De certo modo, isto vai ao encontro do que se discutiu na secção 2.1.2, onde se afirmou que seria de esperar que condições iniciais mais ácidas levariam a eficiências de remoção superiores, já que haveria uma maior libertação de iões metálicos.

Resumindo, com base nos resultados obtidos, o tratamento deste efluente no que diz respeito aos fosfatos demonstrou ser mais eficaz com o aumento da intensidade de corrente, do tempo e a pH mais ácido, sendo o pH o fator que demonstrou ter mais impacto na remoção deste contaminante. Segundo os requisitos legais a respeitar, a concentração máxima de fosfatos à saída da estação de tratamento é de 20 mg P/L, no entanto, a concentração atingida nas condições ótimas foi de 595,33 mg P/L, correspondendo a uma remoção de aproximadamente 46,4 %. Este resultado fica muito acima do permitido, contudo há que ter em conta que a concentração de entrada é 1110,07 mg P/L, ou seja, uma ordem de grande acima do limite. Esta remoção de 46,4 % corresponde na realidade a uma redução de mais de 500 mg P/L na concentração de fosfatos, como se vê pela Tabela 10 na página 27.

4.4.4 Sólidos suspensos totais

À semelhança do que se verifica com a concentração dos nitratos e nitritos, também a quantidade de sólidos suspensos no fim do tratamento respeita o limite máximo para a descarga independentemente das condições de operação impostas, como se vê pela Tabela 12. Há que frisar que a concentração de sólidos suspensos no efluente não tratado é de 820 mg/L, Tabela 4 da página 16, respeitando-se também o limite de entrada, Tabela 1 da página 1.

De qualquer das formas, será feita a análise do efeito das condições de operação na quantidade de sólidos suspensos, para se perceber quais as condições que promovem uma separação mais eficiente.

Tabela 12 - Matriz do planeamento experimental com os resultados dos sólidos suspensos (em mg/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente estudado nas diferentes condições operação testadas.

Experiência	I	pH	t	I (A)	pH	t (h)	Sólidos Suspensos (mg/L)	Desvio em relação à concentração inicial (mg/L)
1	-	-	-	8	6,0	1	220,0	600,0
2	+	-	-	10	6,0	1	160,0	660,0
3	-	+	-	8	7,5	1	240,0	580,0
4	+	+	-	10	7,5	1	210,0	610,0
5	-	-	+	8	6,0	2	200,0	620,0
6	+	-	+	10	6,0	2	130,0	690,0
7	-	+	+	8	7,5	2	230,0	590,0
8	+	+	+	10	7,5	2	190,0	630,0

Os efeitos de cada fator, e interação de fatores, na remoção dos fosfatos foram calculados segundo o raciocínio apresentado na secção 3.1.1 do Planeamento experimental, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Efeitos dos fatores testados e efeitos das interações dos fatores na redução dos sólidos suspensos (mg/L)

Efeitos na redução dos sólidos suspensos (mg/L)	
I	50,0
pH	-40,0
tempo	20,0
I·pH	-15,0
I·tempo	5,0
pH·tempo	-5,0
I·pH·tempo	0,0

Pela análise desta Tabela infere-se que, com o aumento da intensidade de corrente de 8 A para 10 A se verifica um aumento na redução na concentração dos sólidos suspensos de 50,0 mg/L, em média. Por outro lado, o aumento do pH, implica uma diminuição na remoção dos SST de, em média, 40,0 mg/L, o que significa que, à semelhança do que se verificou para o CQO e fosfatos, há uma maior remoção com a diminuição do pH. O aumento do tempo de experiência leva a um aumento na redução da concentração dos fosfatos de 20,0 mg/L, em média. Para além destes resultados, apresentam-se ainda na Tabela 13 os efeitos de interação dos vários fatores. Neste caso, estes efeitos apresentam valores bastante expressivos em comparação com os dos efeitos principais, sendo que se espera que os resultados obtidos face à variação de um fator não sejam independentes das restantes condições de operação. Para comprovar estes resultados, mostra-se de seguida a representação gráfica dos resultados obtidos em função de cada fator.

4.4.4.1 Intensidade de corrente e tempo de experiência

Ao longo deste trabalho estudou-se o efeito da intensidade de corrente nos vários parâmetros analisados e concluiu-se que o aumento da intensidade de corrente leva a maiores eficiências de remoção para todos estes contaminantes. O caso dos sólidos suspensos não é exceção, sendo que, como se vê pela Figura 17 da página seguinte, se verifica que há uma maior remoção para a intensidade superior, o que vai ao encontro dos resultados apresentados na Tabela 13, página 33, relativamente ao efeito do valor de I na remoção dos SST. Para além disso, verifica-se que as retas não são paralelas e que, portanto, o efeito da variação da intensidade de corrente não é independente das restantes condições. O que se observa é que com o aumento da intensidade de corrente de 8 A para 10 A se obtém uma remoção dos sólidos suspensos superior para um pH inferior.

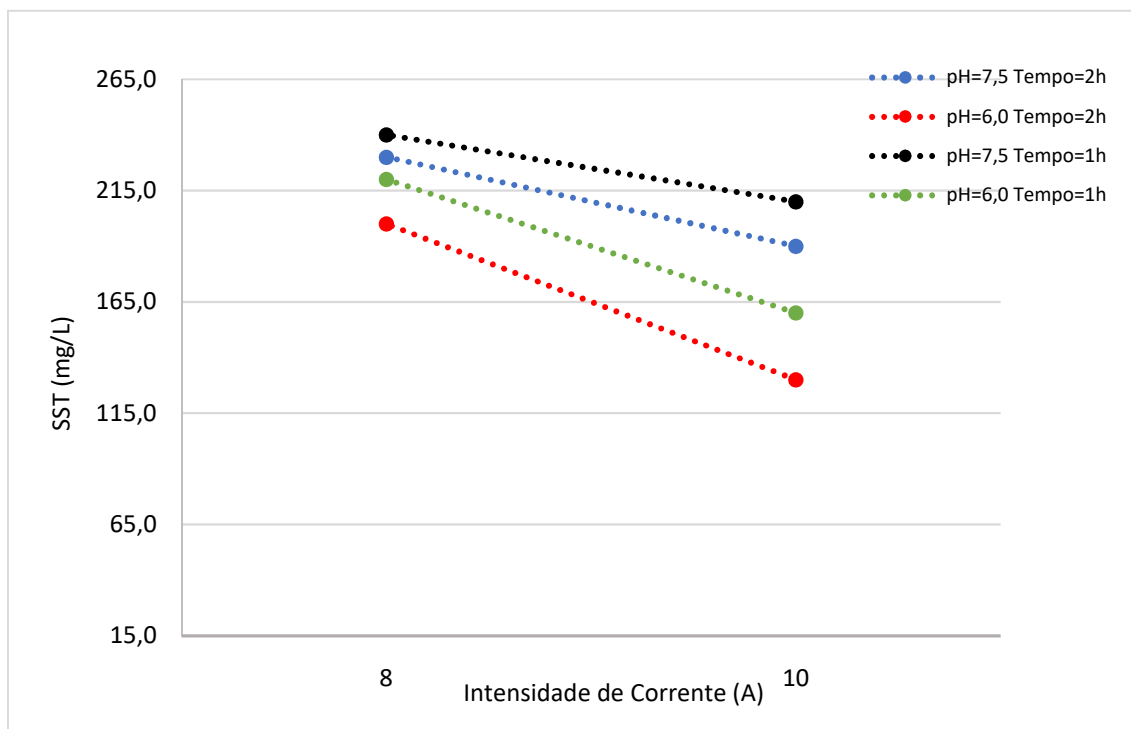


Figura 17 - Representação gráfica dos resultados referentes aos sólidos suspensos totais (em mg/L) no efluente estudado, em função da intensidade de corrente para as diferentes condições de tempo e pH testadas.

Seguindo o mesmo raciocínio, o estudo do efeito do tempo de experiência demonstrou que se obtêm maiores eficiências de remoção em todos os parâmetros analisados, para um tempo de experiência superior. Como se vê pela Figura 18, na página 35, obtém-se o mesmo resultado no caso dos sólidos suspensos, ou seja, há uma maior remoção para experiências de 2 h em comparação com as de 1 h, o que, mais uma vez, vai ao encontro dos resultados apresentados na Tabela 13, página 33, relativamente ao efeito tempo na remoção dos SST.

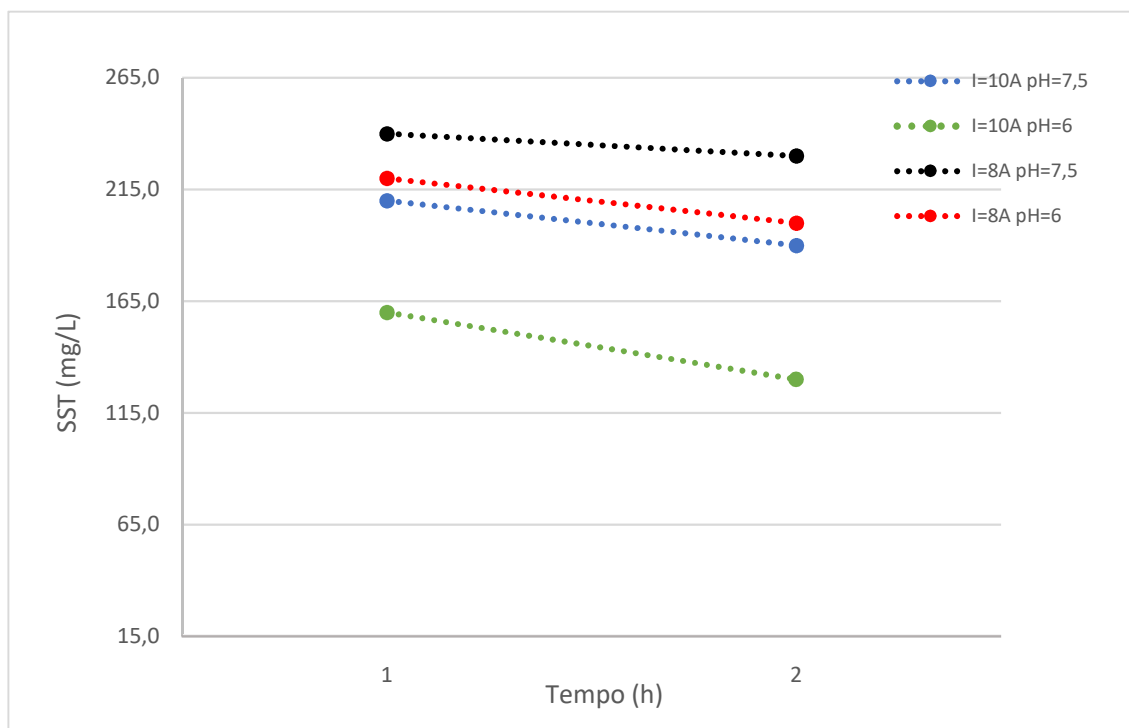


Figura 18 - Representação gráfica dos resultados referentes aos sólidos suspensos totais (em mg/L) no efluente estudado, em função do tempo para as diferentes condições de intensidade de corrente e pH testadas.

4.4.4.2 pH

No que diz respeito ao pH, percebeu-se até aqui que esta é a condição de operação à qual a eficiência de remoção dos vários contaminantes é mais sensível. A remoção do CQO e dos fosfatos é promovida em condições mais ácidas, ao contrário da concentração de nitratos e nitritos, cujos resultados mostraram uma maior remoção a pH=7,5. No caso dos sólidos suspensos infere-se pela Figura 19, na página 36, que a remoção destes é maior para pH=6,0, tal como se concluiu pelo sinal do efeito do pH nos SST.

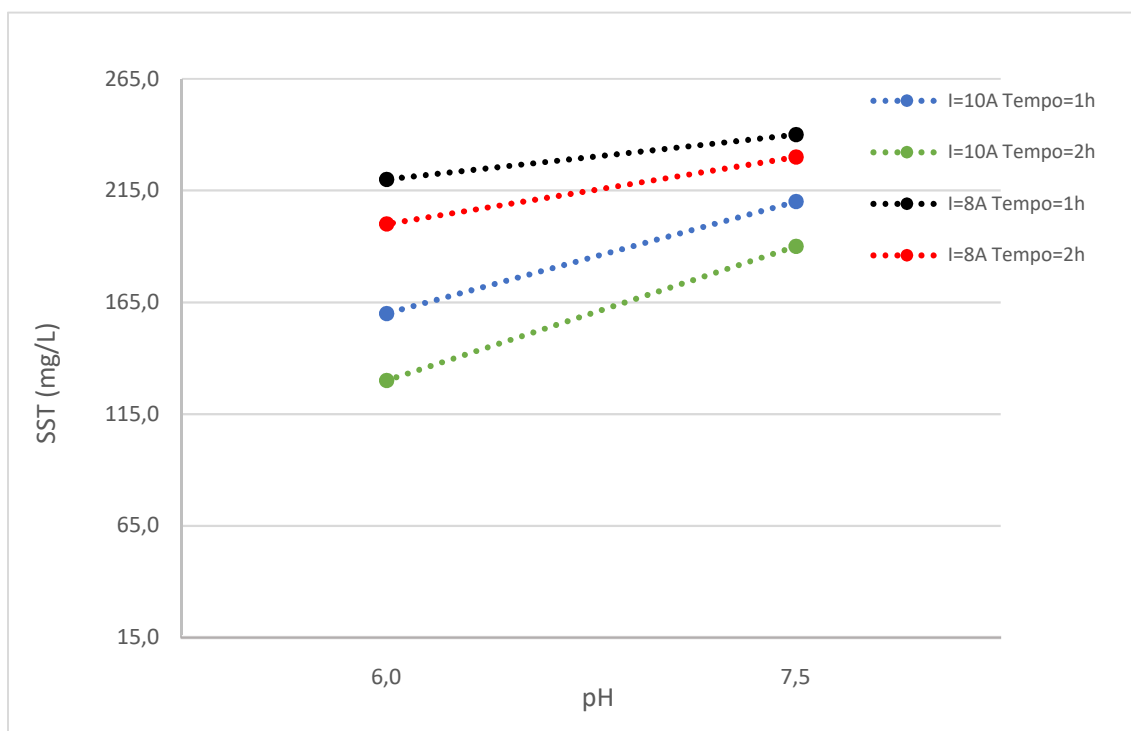


Figura 19 - Representação gráfica dos resultados referentes aos sólidos suspensos totais (em mg/L) no efluente estudado, em função do pH para as diferentes condições de intensidade de corrente e tempo testadas.

Em suma, com base nos resultados obtidos e aqui apresentados, o tratamento deste efluente no que diz respeito aos sólidos suspensos totais demonstrou ser mais eficaz com o aumento da intensidade de corrente, do tempo e a pH mais ácido, ou seja, nas seguintes condições ótimas:

- I=10 A
- pH=6,0
- Tempo=2 h

Nestas condições obteve-se uma redução dos sólidos suspensos de 84,1 %, atingindo-se o valor de 130 mg/L no final do tratamento, o que está bem abaixo dos 500 mg/L permitidos à saída da estação de tratamento da fábrica.

4.5 Experiência com NaCl

Como foi dito na secção 4.2, em nenhuma das experiências realizadas, nas várias condições de operação já referidas, se verificou a formação de flocos e de um líquido clarificado. As amostras recolhidas tinham um aspeto semelhante ao efluente não tratado, à exceção da mudança de cor causada pela presença dos hidróxidos de ferro formados aquando a eletrocoagulação. Aquilo que se verificou foi a formação de um depósito, devido à precipitação de parte dos contaminantes, tendo-se analisado o líquido sobrenadante. Com isto, recorreu-se à literatura e percebeu-se que em algumas situações este processo de tratamento por eletrocoagulação é menos eficiente devido a baixos valores de condutividade. Assim, para colmatar esse problema adicionou-se NaCl ao efluente a tratar para aumentar a quantidade de iões em solução e, por consequência aumentar a condutividade elétrica. Adicionou-se cerca de 0,5 kg de NaCl a 10L de efluente e procedeu-se a uma forte agitação para dissolver todo o sal. Esta quantidade adicionada não foi fundamentada em nenhuma fonte da literatura.

À data desta experiência ainda não se tinham obtido os resultados anteriormente apresentados, pelo que não se sabia que as condições ótimas do tratamento eram a $\text{pH}=6,0$. Assim, decidiu-se efetuar esta experiência com a intensidade de corrente máxima possível, $I=10\text{ A}$, para $t=2\text{ h}$ e para $\text{pH}=7,5$. Ao longo da experiência verificou-se que a fonte de alimentação marcava, para o mesmo valor de intensidade de corrente já testado em várias experiências, uma tensão muito mais baixa. Isto explica-se exatamente pela adição do sal, ou seja, o aumento da condutividade significa uma resistência à condução elétrica muito menor, ou seja, uma tensão mais baixa.

No final desta experiência os resultados eram visualmente muito semelhantes aos anteriores, ou seja, não houve a formação de flocos nem de um líquido clarificado e o efluente apresentava um aspeto muito semelhante ao efluente não tratado. Contudo, umas horas depois verificou-se a mesma formação de um precipitado, já descrita para as outras experiências, e de um líquido sobrenadante com um aspeto muito límpido, o que não se tinha verificado até então. Na Figura 20 pode observar-se a amostra retirada no fim desta experiência e a amostra retirada da experiência com as condições de operação $I=10\text{ A}$; $t=2\text{ h}$; $\text{pH}=6,0$ (condições ótimas das experiências anteriormente discutidas). Visualmente, a amostra da experiência que conta com a adição de NaCl leva a crer que esta terá resultados bastante melhores que os resultados apresentados para a outra experiência aqui em comparação.



Figura 20 – À esquerda a amostra da experiência nas condições ótimas discutidas ao longo da secção 4.4 depois da sedimentação ($I=10A$; $t=2h$; $pH=6,0$). À direita a amostra da experiência com a adição de NaCl depois da sedimentação ($I=10A$; $t=2h$; $pH=7,5$).

Depois das análises efetuadas e dos resultados obtidos, percebeu-se que, o que pareceu à primeira vista uma possível solução para o problema que dá motivo a este trabalho, não passou de mais uma experiência com resultados pouco animadores. Na Tabela 14 apresentam-se os resultados obtidos para esta experiência, fazendo-se uma comparação com os resultados da experiência que demonstrou ter as condições ótimas.

Tabela 14 -Comparação entre os resultados obtidos relativamente à experiência nas condições ótimas ($I=10 A$; $t=2 h$; $pH=6,0$) e à experiência em que se conta com a adição de NaCl ($I=10 A$; $t=2 h$; $pH=7,5$).

	Experiência sem NaCl ($I=10 A$; $t=2 h$; $pH=6,0$)	Experiência com NaCl ($I=10 A$; $t=2 h$; $pH=7,5$)
CQO ($g O_2/L$)	19,18	23,40
Fosfatos ($mg P/L$)	595,33	768,78
Nitratos ($mg N/L$)	25,85	33,56
SST (mg/L)	130	80

Com base na análise desta tabela concluiu-se que esta experiência, ao contrário do que seria de esperar, não culminou em resultados mais favoráveis que os melhores resultados obtidos até então. De entre os quatro parâmetros analisados apenas se verificou uma concentração sólidos suspensos inferior para a experiência com a adição de NaCl.

De qualquer das maneiras, há que ter em conta que estas duas experiências não se efetuaram sob as mesmas condições de operação, tendo uma sido a $pH=6,0$ e a outra a $pH=7,5$. Por isso, importa comparar os resultados obtidos para as experiências realizadas nas mesmas condições de operação, com e sem a adição de sal, Tabela 15 da página seguinte.

Tabela 15 - Comparação dos resultados obtidos para as experiências nas condições $I=10$ A, $t=2$ h, $pH=7,5$, com e sem a adição de sal.

	Experiência sem NaCl ($I=10$ A; $t=2$ h; $pH=7,5$)	Experiência com NaCl ($I=10$ A; $t=2$ h; $pH=7,5$)
CQO (g O ₂ /L)	24,76	23,40
Fosfatos (mg P/L)	795,35	768,78
Nitratos (mg N/L)	19,84	33,56
SST (mg/L)	190	80

Para comparação dos resultados obtidos, nas mesmas condições de operação, com e sem adição de NaCl, procedeu-se a uma análise de variância (ANOVA) a duas dimensões sem repetição, eliminando o parâmetro SST em que é evidente uma diferença significativa entre condições. Os resultados obtidos relativamente aos restantes três parâmetros encontram-se na Tabela 16:

Tabela 16 - Tabela de análise de variância (ANOVA) a duas dimensões sem repetição dos resultados obtidos nas mesmas condições de operação, com e sem a adição de NaCl.

ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Linhas	763416,3	2	381708,1	1842,3	0,000545	19
Colunas	33,7	1	33,7	0,1624	0,7259	18,51
Erro	414,4	2	207,2			

Tal como esperado, os valores relativos aos diferentes parâmetros são significativamente diferentes, mas não existe diferença significativa entre os resultados das experiências com e sem adição de NaCl, pelo que não se justifica optar por uma situação em que se adiciona mais um composto diferente ao efluente a não ser que se pretenda uma redução significativa em sólidos suspensos, tal como observado na Figura 20.

4.6 Segunda fase de ensaios

Como discutido nas secções anteriores deste trabalho, foram realizadas 8 experiências com diferentes condições de operação com o objetivo de se encontrarem as que promovem uma remoção dos contaminantes mais eficiente. Chegou-se à conclusão que, de entre as condições testadas, as que resultaram num processo mais eficiente foram a máxima intensidade de corrente testada, $I=10$ A, o máximo tempo testado, tempo=2 h e o pH mais ácido, pH=6,0. Assim sendo, tendo em conta que mesmo nestas condições o efluente tratado não cumpriu alguns dos requisitos legais, optou-se por se prosseguir para uma segunda fase de ensaios, nas quais são testadas condições mais ácidas e tempos de experiência superiores. Não foi possível testar intensidades de corrente superiores pois, como já referido, não se possuía uma fonte de alimentação capaz de operar a valores superiores a 10 A. Assim, as novas condições de operação a testar são as que se encontram na Tabela 17.

Tabela 17 - Condições de operação a testar na segunda fase de ensaios.

Intensidade de Corrente (A)	pH	Tempo (h)
10	1,5	2
		3
	4	2
		3

Nas secções seguintes serão apresentados os resultados obtidos para a concentração dos vários contaminantes no efluente tratado nas várias condições de operação aqui apresentadas. Estes serão comparados com os resultados obtidos para as condições ótimas discutidas ao longo de toda a secção 4.4.

Na secção 4.2 foi dito que em nenhuma das condições de operação testadas se verificou a formação de flocos aquando do tratamento do efluente. Nesta segunda fase de ensaios também não se verificou a formação de flocos exceto para as condições $I=10$ A, tempo=3 h e $pH=1,5$. Neste caso, verificou-se perfeitamente a ocorrência deste fenómeno como se pode ver pela Figura 21. Após algum tempo os flocos acabaram por sedimentar resultando num efluente tratado límpido, como se vê na Figura 22.



Figura 21 - Amostra retirada do efluente tratado nas condições $I=10$ A, tempo=3 h e $pH=1,5$, na qual se verifica a formação de flocos



Figura 22 - Amostra retirada do efluente tratado nas condições $I=10$ A, tempo=3 h e $pH=1,5$, após a sedimentação.

4.6.1 CQO

Na Tabela 18 apresentam-se os resultados obtidos para o CQO no efluente tratado nas condições de operação apresentadas na Tabela 17. Pela análise desta Tabela é possível concluir de imediato que as condições ótimas da segunda fase de ensaios são $I=10$ A, $\text{pH}=1,5$ e $\text{tempo}=3$ h.

Tabela 18 – Resultados obtidos para o CQO (em g O₂/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente tratado nas condições de operação apresentadas na Tabela 17.

Intensidade de Corrente (A)	pH	Tempo (h)	CQO (g O ₂ /L)	Desvio em relação ao CQO inicial (g O ₂ /L)
10	1,5	2	18,01	21,02
		3	14,83	24,20
	4,0	2	21,88	17,15
		3	20,33	18,70

À semelhança do que se fez na primeira fase de ensaios, calcularam-se os efeitos dos fatores estudados nesta fase, tempo e pH, nos resultados obtidos. Estes efeitos apresentam-se na Tabela 19.

Tabela 19 - Efeitos dos fatores testados e efeito de interação dos fatores na redução do CQO (g O₂/L) na segunda fase de ensaios.

Efeitos na redução do CQO (g O ₂ /L)	
pH	-4,69
tempo	2,36
ph·tempo	-0,41

Pela análise desta Tabela conclui-se que o aumento do pH tem um efeito negativo na remoção do CQO, o que significa que um pH mais ácido aumenta a remoção deste contaminante no valor de 4,69 g O₂/L, em média. Por sua vez, prevê-se que o aumento do tempo promova a remoção do CQO. Isto vai ao encontro do comportamento do CQO que se verificou na primeira fase de ensaios. Por outro lado, o valor do efeito da interação do tempo com o pH é bastante baixo pelo que se espera que a resposta do CQO à variação de um dos fatores não dependa em larga escala da outra condição de operação. Para comprovar estes resultados, mostra-se de seguida a representação gráfica dos resultados obtidos em função de cada fator.

Na Figura 23 e na Figura 24, apresentam-se os resultados do CQO em função do tempo e do pH, respetivamente, para as novas condições testadas e para as condições $I=10$ A, tempo=2 h, pH=6,0, anteriormente apresentadas como ótimas na primeira fase de ensaios. Também se representaram graficamente os resultados obtidos para o desvio do CQO em relação à sua concentração inicial em função de ambos os fatores testados, para se poder visualizar a três dimensões o comportamento da resposta, Figura 25.

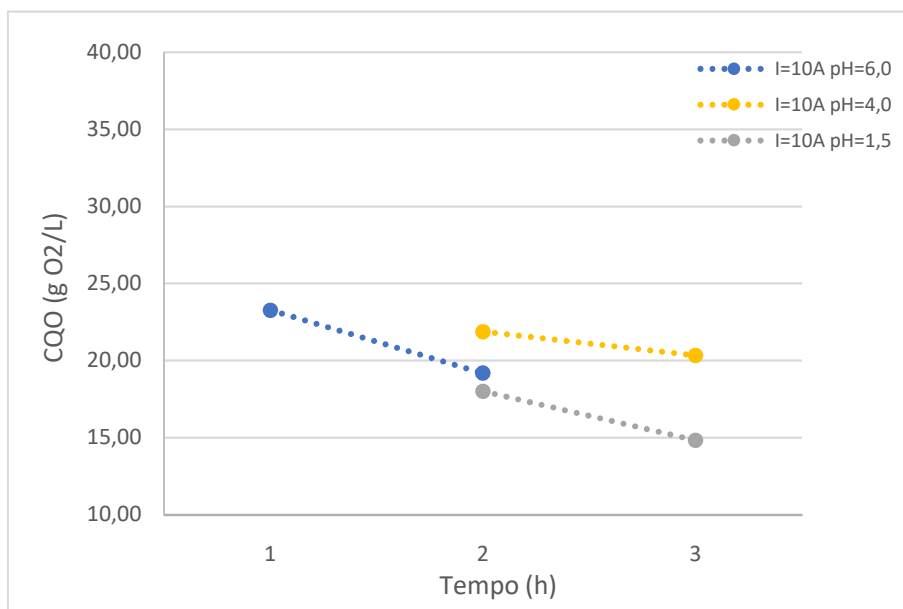


Figura 23 - Representação gráfica dos resultados do CQO (em g O₂/L) em função do tempo, para as novas condições de operação e nas condições $I=10$ A, pH=6,0 e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.

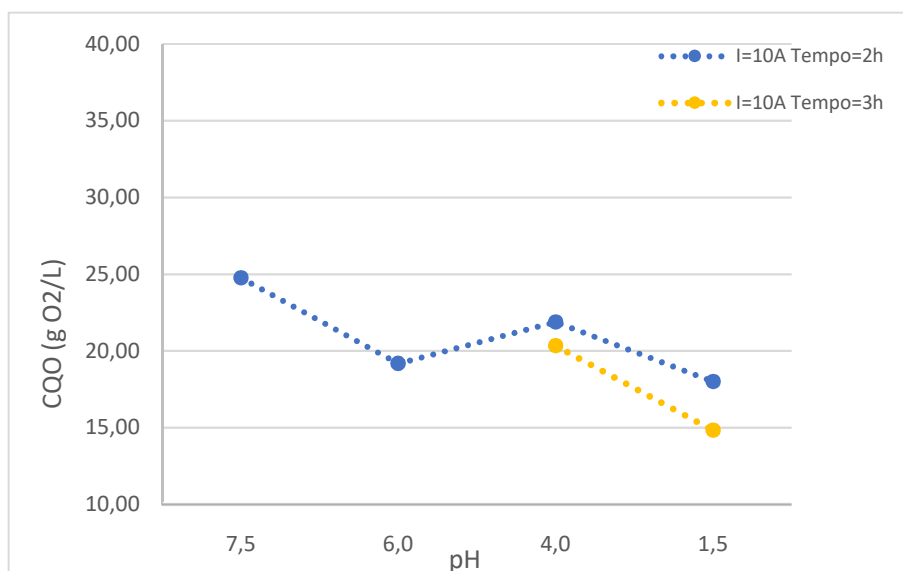


Figura 24 - Representação gráfica dos resultados do CQO (em g O₂/L) em função do pH, para as novas condições de operação e nas condições $I=10$ A, pH=6,0 e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios

Pela análise da Figura 23 e da Figura 24, da página anterior, é possível verificar que o CQO diminui ao longo do tempo, como era esperado e que se atinge um valor mínimo para as condições $I=10$ A, $t=3$ h e $pH=1,5$, nas quais houve a formação de flocos. Nestas condições, atingiu-se um valor de CQO de $14,83$ g O_2/L , o que corresponde a uma eficiência de remoção de $62,0$ %, encontrando-se significativamente acima dos $50,9$ % atingidos para $pH=6,0$, $I=10$ A e $t=2$ h. Contudo, à exceção destas condições nas quais se atingiu o mínimo de concentração, não se verificou que a redução do pH do meio tenha resultado numa diminuição significativa do CQO. Aliás, a $pH=4,0$ a eficiência de remoção do CQO é menor do que nas condições ótimas da primeira fase de ensaio, e a $pH=1,5$ ao fim de 2 h é apenas 3 % superior à que se verifica para $pH=6,0$ e $I=10$ A ao fim de 2 horas. Para além disso, verifica-se que as retas formadas com novos resultados não são paralelas, pelo que se pode concluir que o efeito de interação entre ambos os fatores tem algum impacto na resposta, sendo que das experiências de 1 h para as de 2 h se verifica uma maior diminuição da concentração de CQO para o pH mais ácido.

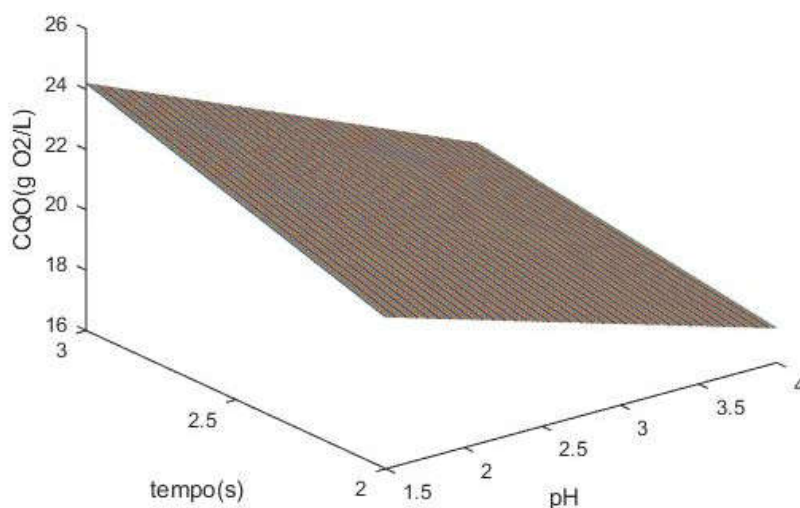


Figura 25 - Representação gráfica dos resultados obtidos para o desvio do CQO em relação à sua concentração inicial no efluente não tratado, em função do pH e do tempo (h)

A Figura 25 permite visualizar a três dimensões como evolui a remoção do CQO em função de ambos os fatores, comprovando-se o que foi discutido acima.

4.6.2 Nitratos e nitritos

Na Tabela 20 representam-se os resultados obtidos para a concentração de nitratos e nitritos no efluente tratado nas condições de operação apresentadas na Tabela 17 da página 40. Pela análise desta Tabela é possível concluir de imediato que as condições em que se atingiu uma menor concentração destes contaminantes são $pH=4,0$ e $t=3$ h.

Tabela 20 – Resultados obtidos para a concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente tratado nas condições de operação apresentadas na Tabela 17.

Intensidade de Corrente (A)	pH	Tempo (h)	Concentração de nitratos e nitritos (mg N/L)	Desvio em relação à concentração inicial (mg N/L)
10	1,5	2	59,64	-47,34
		3	31,96	-19,67
	4,0	2	34,23	-21,94
		3	22,27	-9,97

Calcularam-se também os efeitos dos fatores estudados nesta fase, tempo e pH, nos resultados obtidos. Estes efeitos apresentam-se na Tabela 21.

Tabela 21 - Efeitos dos fatores testados e efeito de interação dos fatores na redução da concentração de nitratos e nitritos (mg N/L) na segunda fase de ensaios.

Efeitos na redução da concentração de nitratos e nitritos (mg N/L)	
pH	17,55
tempo	19,82
ph-tempo	-3,93

Pela análise desta Tabela, conclui-se que o aumento do pH promove a diminuição da concentração destes contaminantes, havendo uma diferença média de 17,55 mg N/L entre as experiências a pH=1,5 e pH=4,0. Por sua vez, o aumento do tempo também leva a menores concentrações de nitratos e nitritos, sendo este o fator com maior impacto na remoção destes contaminantes. O comportamento que se verifica aqui para a concentração de NO_3^- e NO_2^- é o mesmo que se verificou na primeira fase de ensaios. Por outro lado, o valor do efeito da interação do tempo com o pH representa aproximadamente 21 % da média dos efeitos principais, pelo que se espera que este efeito de interação tenha impacto na resposta. Para comprovar estes resultados, mostra-se de seguida a representação gráfica dos resultados obtidos em função de cada fator.

Na Figura 26 e na Figura 27, ambas na página seguinte, apresentam-se os resultados da concentração dos nitratos e nitritos em função do tempo e do pH, respetivamente, para as novas condições testadas e para as condições I=10 A, tempo=2 h, pH=6,0, anteriormente apresentadas como ótimas na primeira fase de ensaios. Também se representaram graficamente os resultados obtidos para o desvio do CQO em relação à sua concentração inicial em função de ambos os

fatores testados, para se poder visualizar a três dimensões o comportamento da resposta, Figura 28.

A concentração de nitratos e nitritos, no efluente tratado, diminui com o decorrer do processo, à semelhança de todos os outros contaminantes, conforme se vê pela Figura 26. Para além disso, verifica-se que a remoção destes compostos ao longo do tempo não é igual para valores de pH diferentes, o que vai ao encontro do elevado valor que se obteve para o efeito de interação entre os dois fatores testados.

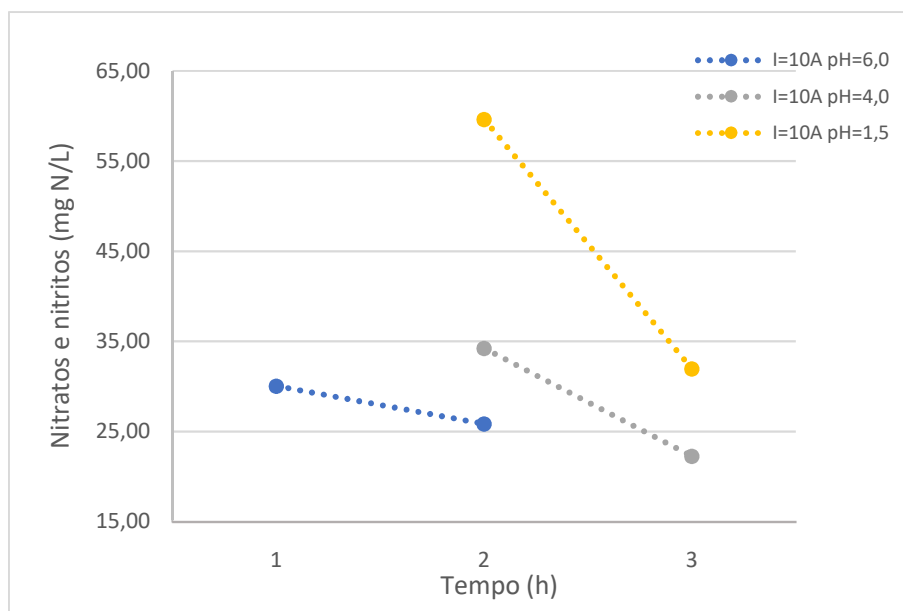


Figura 26 - Representação gráfica dos resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L) em função do tempo, para as novas condições de operação e nas condições $I=10$ A, $pH=6,0$ e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.

Todavia, este parâmetro é bastante sensível ao pH, pelo que, como se pode ver pela Figura 27 na página seguinte, a concentração destes compostos no efluente tratado é tanto maior quanto mais baixo for o pH inicial, comprovando-se o que se conclui relativamente ao efeito deste fator.

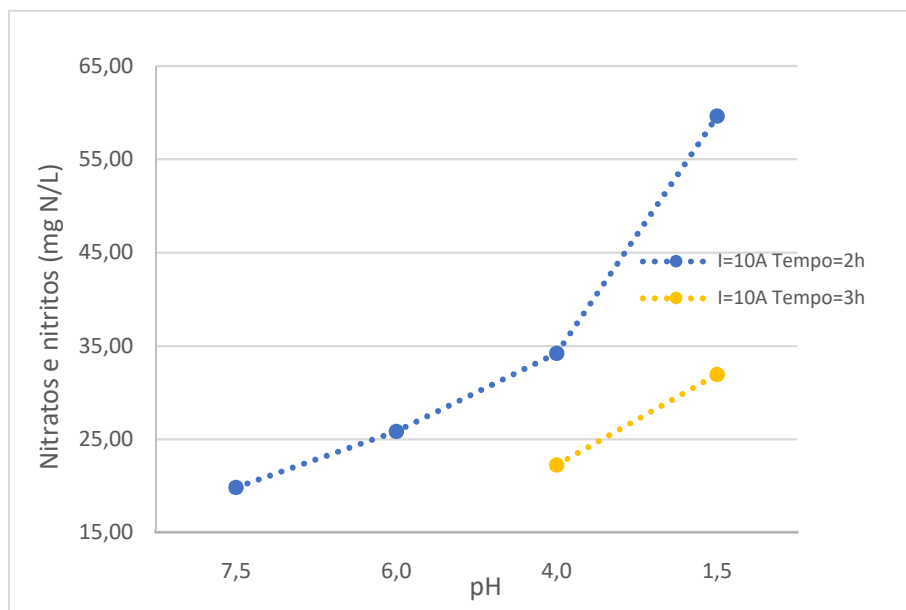


Figura 27 - Representação gráfica dos resultados da concentração de nitratos e nitritos (em mg N/L) em função do pH, para as novas condições de operação e nas condições $I=10$ A, $pH=6,0$ e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.

É de notar que nas condições nas quais se atinge o mínimo do CQO, $I=10$ A, tempo=3 h e $pH=1,5$, se obtém uma concentração de nitratos e nitritos de 31,96 g N/L, um pouco acima dos 25,85 g N/L atingidos a $pH=6,0$ ao fim de 2 h, mas ainda assim bem abaixo do limite máximo para a quantidade de total de nitrogénio, de 90 mg N/L.

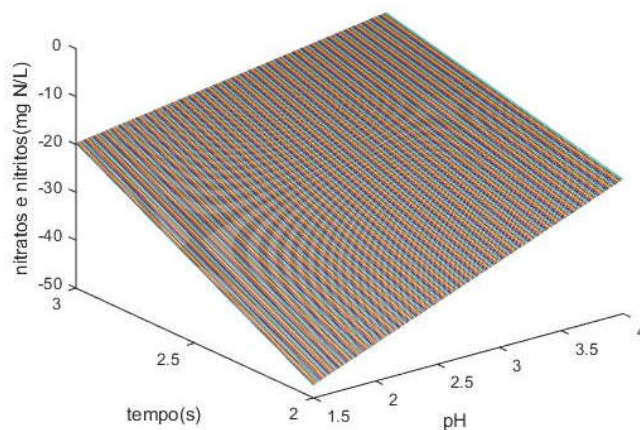


Figura 28 - Representação gráfica dos resultados obtidos para o desvio da concentração de nitratos e nitritos em relação à sua concentração inicial no efluente não tratado, em função do pH e do tempo (h)

A Figura 28 permite visualizar a três dimensões como evolui o desvio da concentração de nitratos e nitritos em relação à concentração inicial, comprovando-se o que foi discutido acima.

4.6.3 Fosfatos

A concentração de fosfatos foi identificada, a par do CQO, como um parâmetro crítico do processo, tendo em conta as elevadíssimas concentrações que se verificam no efluente em tratamento, pelo que é de extrema importância encontrar condições que permitam potenciar a remoção destes contaminantes ao longo deste processo. Na Tabela 22 apresentam-se os resultados obtidos para a concentração de fosfatos no efluente tratado nas condições de operação apresentadas na Tabela 17 da página 40. Pela análise desta Tabela é possível concluir de imediato que as condições ótimas da segunda fase de ensaios no que diz respeito à remoção deste contaminante são $I=10$ A, $pH=1,5$ e $tempo=3$ h.

Tabela 22 – Resultados obtidos para a concentração de fosfatos (em mg P/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente tratado nas condições de operação apresentadas na Tabela 17.

Intensidade de Corrente (A)	pH	Tempo (h)	Concentração de fosfatos (mg P/L)	Desvio em relação à concentração inicial (mg P/L)
10	1,5	2	424,81	685,26
		3	181,43	928,64
	4,0	2	970,33	139,75
		3	869,62	240,46

À semelhança do que se fez nos outros casos, calcularam-se os efeitos dos fatores estudados nesta fase, tempo e pH, nos resultados obtidos. Estes efeitos apresentam-se na Tabela 23.

Tabela 23 - Efeitos dos fatores testados e efeito de interação dos fatores na redução da concentração de fosfatos (mg P/L) na segunda fase de ensaios.

Efeitos na redução da concentração de fosfatos (mg P/L)	
pH	-616,85
tempo	172,05
ph-tempo	-35,67

Pela análise desta Tabela conclui-se que o aumento do pH tem um efeito negativo na remoção dos fosfatos, à semelhança do que aconteceu no caso do CQO, o que significa que um pH mais ácido aumenta a remoção deste contaminante no valor de 616,85 mg P/L, em média. Por sua vez, prevê-se que o aumento do tempo promova a remoção dos fosfatos. Isto vai ao encontro do comportamento do CQO que se verificou na primeira fase de ensaios. Relativamente aos efeitos principais é ainda possível afirmar que o pH é o que tem um maior impacto na remoção

dos fosfatos. Para comprovar estes resultados, mostra-se de seguida a representação gráfica dos resultados obtidos em função de cada fator.

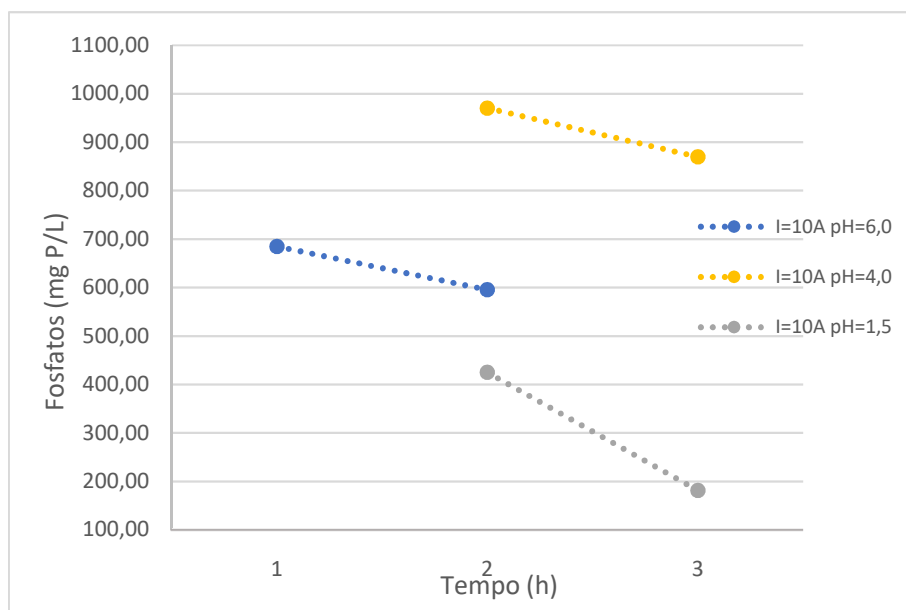


Figura 29 - Representação gráfica dos resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L) em função do tempo, para as novas condições de operação e nas condições $I=10$ A, $pH=6,0$ e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.

Mais uma vez, verifica-se, pela Figura 29, que a concentração de fosfatos diminui com o decorrer da eletrocoagulação. Para além disso, atingiu-se uma concentração mínima de 181,43 mg P/L, para $pH=1,5$ ao fim de 3 horas, aproximando-se bastante do limite máximo de saída da estação de tratamento, de 150,0 mg P/L. Isto corresponde a uma eficiência de remoção de 83,7 %, encontrando-se muito acima dos 46,4 % atingidos para $pH=6,0$ ao fim de 2 horas. De facto, para $pH=1,5$ há uma grande melhoria na remoção dos fosfatos. Comparando os resultados para este pH com os resultados para $pH=6,0$ ao fim do mesmo tempo, 2 horas, verifica-se que há um aumento de 15 % na eficiência de remoção para o pH mais ácido, como é possível observar pela Figura 30 na página 50.

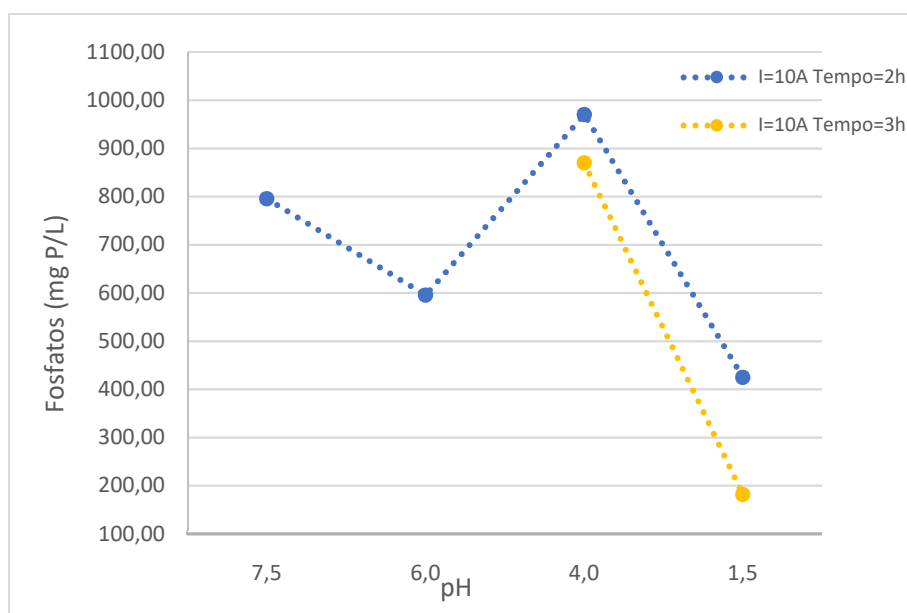


Figura 30 - Representação gráfica dos resultados da concentração de fosfatos (em mg P/L) em função do pH, para as novas condições de operação e nas condições $I=10\text{ A}$, $\text{pH}=6,0$ e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.

Analisando a Figura 30 é possível chegar à mesma conclusão anterior, ou seja, que para $\text{pH}=1,5$ há uma grande melhoria na remoção dos fosfatos em comparação com os resultados para $\text{pH}=6,0$. No entanto, os resultados para $\text{pH}=4,0$ indicam uma eficiência de remoção muito menor, removendo-se apenas 12,6 % dos fosfatos ao fim de 2 horas e 21,7 % ao fim de 3 horas.

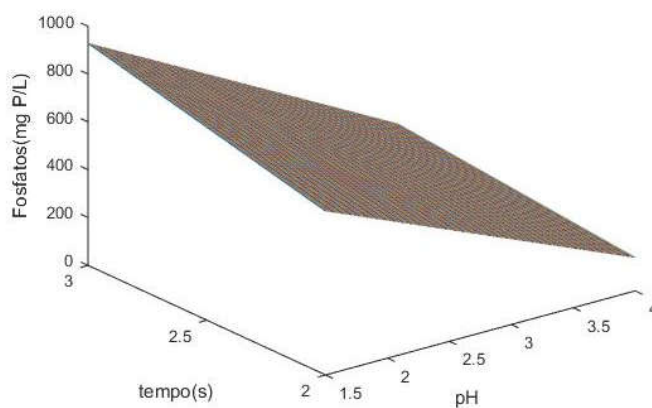


Figura 31 - Representação gráfica dos resultados obtidos para o desvio da concentração de fosfatos em relação à sua concentração inicial no efluente não tratado, em função do pH e do tempo (h)

A Figura 31 permite visualizar a três dimensões como evolui o desvio da concentração dos fosfatos em relação à concentração inicial, comprovando-se o que foi discutido acima. Há uma maior remoção com o aumento do tempo e com a diminuição do pH.

4.6.4 Sólidos suspensos totais

Por último, faltam analisar os resultados referentes à quantidade total de sólidos suspensos presentes no efluente em estudo, para as condições de operação testadas na segunda fase de ensaios, Tabela 17 da página 40. Na Tabela 24 apresentam-se esses resultados. Pela análise desta Tabela é possível concluir de imediato que as condições ótimas da segunda fase de ensaios no que diz respeito à remoção dos SST são mesmas que se verificaram para o CQO e para os fosfatos, ou seja $I=10$ A, $pH=1,5$ e $tempo=3$ h.

Tabela 24 – Resultados obtidos para os SST (em mg/L), valor absoluto e diferença para a concentração inicial, no efluente tratado nas condições de operação apresentadas na Tabela 17.

Intensidade de Corrente (A)	pH	Tempo (h)	SST (mg/L)	Desvio em relação à concentração inicial (mg/L)
10	1,5	2	140,0	680,0
		3	80,0	740,0
	4,0	2	140,0	680,0
		3	150,0	670,0

À semelhança do que se fez nos outros casos, calcularam-se os efeitos dos fatores estudados nesta fase, tempo e pH, nos resultados obtidos. Estes efeitos apresentam-se na Tabela 25.

Tabela 25 - Efeitos dos fatores testados e efeito de interação dos fatores na remoção dos SST (mg/L) na segunda fase de ensaios.

Efeitos na remoção dos SST (mg/L)	
pH	-35,0
tempo	25,0
ph-tempo	-17,5

Pela análise da última Tabela infere-se que a diminuição do pH aumenta a remoção dos sólidos suspensos em 35,0 mg/L, em média, e que o aumento do tempo leva a um aumento médio na remoção de SST de 25,0 mg/L. Neste caso, o pH é o fator com maior impacto na remoção deste contaminante. Verifica-se ainda que o efeito de interação entre os dois fatores testados representa cerca de 58 % da média dos efeitos principais, o que significa que a resposta da concentração dos SST à variação de um dos fatores não deve ser independente do outro fator. Para comprovar estes resultados, mostra-se de seguida a representação gráfica dos resultados obtidos em função de cada fator Figura 32 e Figura 33. Também se representaram graficamente

os resultados obtidos em função de ambos os fatores testados, para se poder visualizar a três dimensões o comportamento da resposta, Figura 34.

Com base na análise da Figura 32, verificou-se que para $\text{pH}=4,0$ há um aumento da quantidade de sólidos suspensos com o tempo, das 2 para as 3 horas. Isto não faz muito sentido, pelo que se assume que pode ter ocorrido um erro na obtenção deste resultado aquando do método de determinação usado. Basta se ter agitado sem intenção o frasco de recolha onde se encontra a amostra em questão, para se aumentar a quantidade de sólidos em suspensão. Isto explica o porquê de um efeito de interação entre os dois fatores tão elevado, já que para diferentes valores de pH se obtêm respostas completamente distintas.

Para além disso, atingiu-se uma quantidade mínima de sólidos suspensos, novamente para as condições $I=10\text{ A}$ e $\text{pH}=1,5$ ao fim de 3 horas. Obteve-se uma concentração de 80 mg/L o que corresponde a uma eficiência de remoção de $90,2\%$, superior aos $84,1\%$ obtidos a $\text{pH}=6,0$ e $I=10\text{ A}$ ao fim de 2 horas.

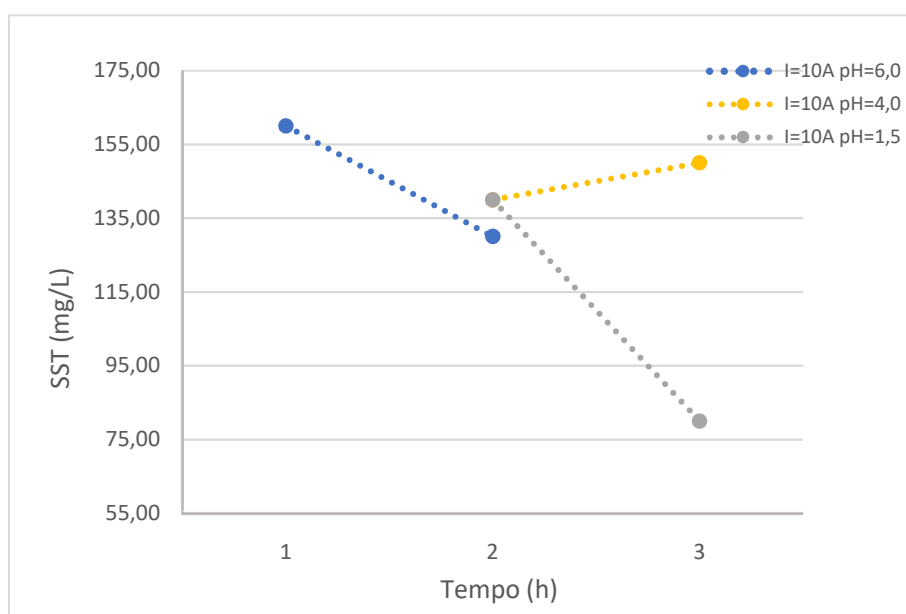


Figura 32 - Representação gráfica dos resultados da quantidade total de sólidos suspensos (em mg/L) em função do tempo, para as novas condições de operação e nas condições $I=10\text{ A}$, $\text{pH}=6,0$ e tempo=2 h, apontadas como ótimas na primeira fase de ensaios.

A partir da análise da Figura 33, na página seguinte, é possível concluir que a eficiência de remoção dos sólidos suspensos é independente do pH , para valores de pH inferiores a 6. Em condições mais ácidas só se verificou um aumento da eficiência na situação em que houve a formação de flocos.

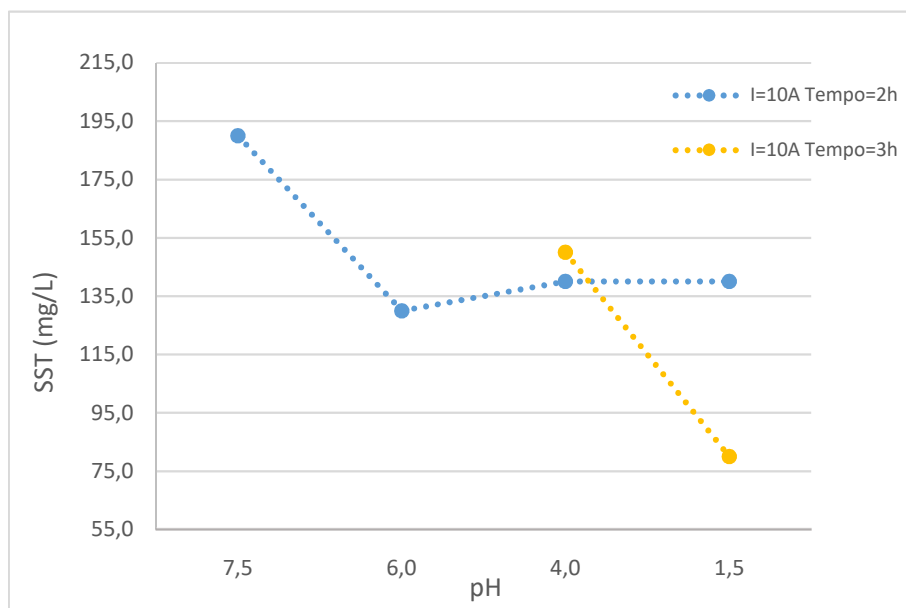


Figura 33 - Representação gráfica dos resultados da quantidade total de sólidos suspensos (em mg/L) em função do pH, para as novas condições de operação e nas condições $I=10$ A, $pH=6,0$ e tempo=2 h, apontadas como ótimas ao longo da secção 4.4.

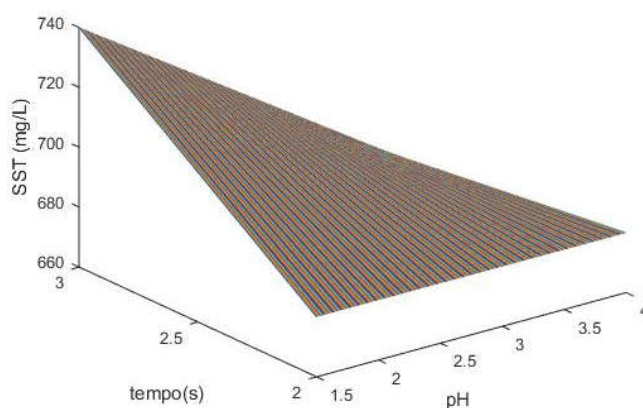


Figura 34 - Representação gráfica dos resultados obtidos para o desvio da concentração dos sólidos suspensos em relação à sua concentração inicial no efluente não tratado, em função do pH e do tempo (h)

A Figura 34 permite visualizar a três dimensões como evolui o desvio da concentração dos sólidos suspensos em relação à concentração inicial. É evidente que ao contrário do que se verificou nos casos anteriores, na situação dos SST a superfície de resposta não é plana, já que para $pH=1,5$ se verificou uma maior remoção destes contaminantes com o tempo, ao passo que a $pH=4,0$ se verificou precisamente o oposto.

5 Conclusões e recomendações

A execução desta tese teve como principal objetivo a otimização de um sistema de tratamento de águas residuais industriais por eletrocoagulação instalado na Mistolin, S.A.

Para tal, procedeu-se à instalação de uma unidade à escala piloto, na qual se levou a cabo o tratamento de efluente proveniente da Mistolin, S.A. por eletrocoagulação em diferentes condições de operação. Foram testados diferentes valores de pH, intensidade de corrente e tempo. Desta forma, tornou-se possível tirar conclusões sobre quais as condições de operação impostas ao sistema que promovem uma eficiência de tratamento superior.

Neste sentido, fizeram-se análises a amostras retiradas no final de cada tratamento para se averiguar qual a concentração de alguns dos parâmetros a respeitar à saída da ETAR, nomeadamente CQO, fosfatos, sólidos suspensos e nitratos e nitritos. Antes das análises ao efluente tratado, analisaram-se os mesmos parâmetros, mas no efluente recolhido da fábrica, donde se concluiu, antes de qualquer experiência, que alguns destes parâmetros analisados não respeitam os limites de entrada na estação de tratamento. No caso do CQO verificou-se uma concentração de entrada mais de 50% acima do limite máximo, enquanto que no caso dos fosfatos se verificou uma concentração inicial numa ordem de grandeza superior à permitida, ultrapassando em mais de 600% a concentração máxima admitida à entrada. Fizeram-se ainda análises a um efluente recolhido num dia distinto ao do efluente anterior, a partir das quais foi possível concluir que há uma grande variabilidade no efluente à entrada da estação de tratamento, dependendo do momento da recolha. Isto porque, o último efluente mencionado apresentou um CQO muito inferior ao do efluente anterior, praticamente metade, à semelhança do que se apurou para os fosfatos onde se verificou uma concentração quase 500 % inferior à do efluente primeiramente mencionado.

Numa primeira fase de ensaios, verificou-se que houve um aumento da eficiência de remoção do CQO, dos fosfatos e dos sólidos suspensos com o aumento da intensidade de corrente e do tempo e com a diminuição do pH. No que toca aos nitratos e nitritos verificou-se uma menor concentração destes contaminantes para uma intensidade de corrente, tempo e pH superiores. Contudo, a concentração destes contaminantes é bastante reduzida, encontrando-se sempre muito abaixo do limite permitido para o nitrogénio total independentemente das condições de operação. Assim, foram consideradas como ótimas as condições em que se atingiram concentrações mínimas para os restantes três parâmetros. Nas condições $I=10$ A, $pH=6,0$ e $t=2$ h removeu-se 50,9 % do CQO, 46,4 % dos fosfatos e 84,1 % dos sólidos suspensos. Ainda assim, não se cumpriram os requisitos legais para a descarga no caso do CQO e fosfatos. Para o primeiro é necessária uma remoção de pelo menos 75 %, o que não se verificou, enquanto que para o segundo é necessário atingir uma concentração final de 150 mg P/L, tendo-se ficado pelos 595,33 mg P/L.

Como nem nas condições ótimas da primeira fase de ensaios se atingiram concentrações dos contaminantes que respeitassem os requisitos legais, decidiu-se iniciar uma segunda fase de ensaios na qual se testaram novas condições de operação. Com base nos resultados das primeiras experiências, decidiu-se testar maiores tempos de experiência e valores de pH mais baixos. Não foi possível testar valores de intensidade de corrente superiores aos que já tinham sido testados *à priori* por questões de logística. Nas condições ótimas deste segundo grupo de experiências, $I=10$ A, $pH=1,5$ e $t=3$ h, obtiveram-se eficiências de remoção superiores às que se tinham obtido anteriormente, tendo-se removido 62,0 % do CQO, 83,7 % dos fosfatos e 90,2 % dos sólidos suspensos. Para além disso, estas condições foram as únicas onde se verificou a formação de flocos e de um líquido clarificado. Há que dizer que ao contrário do que se verificou na primeira fase de ensaios, neste segundo lote de experiências nem sempre se verificou uma melhoria na remoção dos contaminantes com a diminuição do pH, sendo o caso do CQO e dos fosfatos. Aliás a $pH=4,0$ obtiveram-se piores resultados do que a $pH=6,0$. Contudo, a $pH=1,5$ houve uma grande melhoria nos resultados, coincidindo esta melhoria com as únicas condições onde se formaram flocos e um líquido clarificado, como se pode observar pela Figura 21 da página 41. Estas eficiências de remoção aqui apresentadas correspondem a concentrações finais de 14,83 g O_2/L para o CQO, 181,43 mg P/L para os fosfatos e 80 mg/L para os sólidos suspensos. Já a concentração dos nitratos e nitritos, nestas condições, ficou pelos 31,96 mg N/L. Nesta situação cumprem-se os requisitos para os sólidos suspensos e para os nitratos e nitritos, a concentração de fosfatos aproxima-se bastante à concentração máxima permitida à saída da ETARi, enquanto que o CQO foi o parâmetro que ficou mais longe do objetivo. Ainda assim, há que ter em conta que houve uma remoção de 24,20 g O_2/L de CQO, o que por si só corresponde praticamente à quantidade máxima permitida à entrada do processo para este parâmetro.

Para aumentar a eficiência do processo a nível industrial sugere-se, de acordo com os resultados obtidos e previamente apresentados, que se aumente o tempo de residência do processo por diminuição do caudal de entrada nos tanques de eletrocoagulação, ou que se mantenha o mesmo caudal, mas se opere com tanques em série, dois numa primeira fase mais dois numa segunda fase. Para além disso, sugere-se que se faça um melhor controlo do pH à entrada do processo, optando-se por um pH de aproximadamente 6,0 numa fase inicial, que deverá mais tarde ser regulado para valores inferiores se não houverem melhorias significativas no tratamento do efluente. Por último sugere-se que se faça um controlo mais rigoroso do efluente a tratar, para que este não se afaste tanto das especificações impostas à entrada do processo.

6 Bibliografia

- [1] M. Y. A. Mollah, P. Morkovsky, J. A. G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, and D. L. Cocke, "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 199–210, 2004.
- [2] M. C. Barata, "Estudo dos Processos Eletroquímicos -Eletrooxidação e Eletrocoagulação-," Universidade de Aveiro, Tese de Mestrado, 2013.
- [3] J. Bratby, *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, 2nd ed., vol. 5. 2015.
- [4] P. K. Holt, G. W. Barton, and C. A. Mitchell, "The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology," *Chemosphere*, vol. 59, no. 3, pp. 355–367, 2005.
- [5] M. J. Matteson, R. L. Dobson, R. W. Glenn, N. S. Kukunoor, W. H. Waits, and E. J. Clayfield, "Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 104, no. 1, pp. 101–109, 1995.
- [6] G. Chen, "Electrochemical technologies in wastewater treatment," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 11–41, 2004.
- [7] K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, and G. M. Swain, "Electrochemistry and the environment," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 24, no. 11, pp. 1077–1091, 1994.
- [8] D. T. Moussa, M. H. El-Naas, M. Nasser, and M. J. Al-Marri, "A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges," *J. Environ. Manage.*, vol. 186, pp. 24–41, 2017.
- [9] D. Ghosh, H. Solanki, and M. K. Purkait, "Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique," *J. Hazard. Mater.*, vol. 155, no. 1–2, pp. 135–143, 2008.
- [10] H. A. Moreno-Casillas, D. L. Cocke, J. A. G. Gomes, P. Morkovsky, J. R. Parga, and E. Peterson, "Electrocoagulation mechanism for COD removal," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 56, no. 2, pp. 204–211, 2007.
- [11] A. S. Fajardo, R. C. Martins, and R. M. Quinta-Ferreira, "Treatment of a synthetic phenolic mixture by electrocoagulation using Al, Cu, Fe, Pb, and Zn as anode materials," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 47, pp. 18339–18345, 2014.
- [12] I. Ali, M. Asim, and T. A. Khan, "Arsenite removal from water by electro-coagulation on zinc-zinc and copper-copper electrodes," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp.

377–384, 2013.

- [13] S. Vasudevan, J. Lakshmi, and G. Sozhan, "Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 1, pp. 26–34, 2011.
- [14] S. Ajjam and A. Ghanim, "Electrocoagulation of Textile Wastewater with Fe Sacrificial Anode," *Iraqi J. Mech. Mater. Eng.*, vol. 12, no. 2, pp. 192–201, 2012.
- [15] N. S. Kumar and S. Goel, "Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process," *J. Hazard. Mater.*, vol. 173, no. 1–3, pp. 528–533, 2010.
- [16] M. Kobya, E. Demirbas, and F. Ulu, "Evaluation of operating parameters with respect to charge loading on the removal efficiency of arsenic from potable water by electrocoagulation," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 1484–1494, 2016.
- [17] J. Ferreira, "Removal of contaminants from water by eletrocoagulation," Universidade do Porto, Tese de Mestrado, 2017.
- [18] P. V. Nidheesh and T. S. A. Singh, "Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism," *Chemosphere*, vol. 181, pp. 418–432, 2017.
- [19] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 8th ed. John Wiley & Sons, Inc, 2012.
- [20] O. S. M. Silva, "Otimização do rendimento de uma linha de tratamentos eletrolíticos," Universidade de Aveiro, Tese de Mestrado, 2016.
- [21] L. Clesceri, A. Greenberg, and A. Eaton, Eds., *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association (APHA), 1998.
- [22] M. N. Jones, "Nitrate reduction by shaking with cadmium: Alternative to cadmium columns," *Water Res.*, vol. 18, no. 5, pp. 643–646, 1984.
- [23] A. Attour, M. Touati, M. Tlili, M. Ben Amor, F. Lapique, and J. P. Leclerc, "Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 123, pp. 124–129, 2014.



Apêndice A.1. Procedimento detalhado dos métodos analíticos

A.1.1 Fosfatos

Preparação reagente combinado: (deve ser preparado fresco de cada vez!)

Para 20,0 mL de Reagente combinado:

- 10,0 mL 5N H_2SO_4
- 1,00 mL de solução de tartarato de antimónio potássio (40 g/L)
- 3,00 mL de solução de molibdato de amónio (40 g/L)
- 6,00 mL de solução de ácido ascórbico (0,1 M)

Procedimento:

- Adicionar 1,00 mL de solução de 11N H_2SO_4 a 50,0 mL de amostra em análise
- Adicionar 0,4 g de persulfato de amónio
- Ferver a solução numa placa de aquecimento, pré-aquecida, durante 30-40 min ou até que se atinjam 10,0 mL de volume.
- Deixar arrefecer e diluir até 30 mL. Depois ajustar o pH a 7,0 com 1N NaOH usando uma sonda de pH
- Diluir até 50,00mL
- Adicionar 8,00 mL de reagente combinado e misturar vigorosamente
- Após 10-30 min medir a absorbância a 650 nm

A reta de calibração foi feita com di-hidrogenofosfato de potássio com concentrações no intervalo de 0,00 mg P/L a 0,50 mg P /L.

A.1.2 Nitratos e Nitritos

Preparação cádmio esponjoso:

- Deixar pedaços de zinco em solução de 20 % CdSO_4 durante uma noite
- Remover os pedaços de zinco do cádmio esponjoso.
- Cobrir o cádmio com 6N HCl. Agitar para lavar o metal e o partir em pequenas partículas. Verter.
- Enxaguar com água (>10x) até $\text{pH} > 5$ e guardar submerso em água
- Manter cádmio húmido mesmo aquando da pesagem

Preparação suspensão de hidróxido de alumínio:

- Dissolver 12,5 g de sulfato de potássio alumínio ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) em 100 mL água;
- Aquecer a 60 °C com agitação enquanto se adiciona lentamente 5,5 mL NH_4OH . Deixar a mistura assentar e decantar o sobrenadante. Lavar o precipitado, deixar assentar e decantar 4 a 6 vezes.

Preparação reagente B:

- Dissolver 0,25 g de sulfanilamida e 0,025 g de dicloreto de N-(1-naftil) etilenodiamina em 2,5 mL de 85% ácido fosfórico e 20 mL água. Diluir para 25 mL (Solução estável durante meses se guardada num frasco castanho no escuro)

Procedimento:

- Adicionar 2 mL de suspensão de hidróxido de alumínio a 50 mL de amostra em análise. Centrifugar a 1100g durante 5 min
- Recolher cuidadosamente 25 mL de sobrenadante. Adicionar 5mL de solução de cloreto de amónio (0,7M, pH 8,5) e cerca de 1g de cádmio esponjoso húmido
- Levar mistura a um agitador mecânico a 100 rpm durante 90 min
- Pipetar 10 mL de amostra reduzida para um erlenmeyer de 25 mL.
- Adicionar 0,5 mL de reagente B
- Deixar 10 min a 20 ± 5 °C num ambiente de pouca luz
- Ler a absorbância a 540 nm nas 2 h seguintes

A reta de calibração foi feita com nitrato de potássio com concentrações no intervalo de 0,00 mg N /L a 1,00 mg N/L.